

# **Herstellung von Zeolith-Nanokristallen und Präparation von Sodalith-Filmen**

von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

— Dr. rer. nat. —

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Simon Münzer**

geboren am 19. April 1980 in Celle

2008

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens  
Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Caro  
Tag der Promotion: 10.12.2008

## Danksagung

Dies ist die Arbeit von drei wunderbaren Jahren, die ich in einer ganz besonderen Arbeitsgruppe ausführen durfte. An erster Stelle danke ich dem Arbeitskreisleiter und Betreuer meiner Forschungstätigkeiten Herrn Prof. Dr. Peter Behrens für die spannende und anwendungsbezogene Aufgabenstellung, die Fach- und „Nicht“fachgespräche und für die Möglichkeit, etliche nationale und internationale Fachtagungen besuchen zu können.

Desweiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro für die ausgiebige Zusammenarbeit während meiner Doktorarbeit und für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. Christian Buhl danke ich, dass er sich als Drittprüfer bereit erklärt hat.

Mein Dank gilt außerdem Herrn Dr. Manfred Noack für den fachlichen Austausch und die Aufnahme der Wasserstoffisothermen, Dipl.-Chem. Stefan Frisch für die Bereitstellung der Gasdichtigkeitsanlage, Dipl.-Geol. Lars Robben für die Anfertigung einzelner Röntgen-Diffraktogramme, Birgit Beiße, Olga Kufelt und Falk Heinroth für die TG-Messungen.

Ich danke allen Praktikanten und Hilfskräften für die Beteiligung an unserem Leben im Labor, die da wären: Alexandra Leitner, Andreas Kipke, Carola Bals, Claas Haake, Georg Bender, Hans-Christoph Schwarz, Jana Panke, Jessica Scharff, Olga Wittich, Sebastian Böltzing und Imke Bremer sowie Janosch Cravillon, die bereits den Einzug in den Arbeitskreis hinter sich haben.

**Mein höchster Dank** gilt jedoch allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises, die häufig nicht nur zu wertvollen Kollegen, sondern zu richtigen Freunden geworden sind:

Zuallererst natürlich meinem Laborkollegen Falk Heinroth, mit dem ich nicht nur ein komplettes Labor „von Grund auf erneuern bzw. ausstatten“ durfte, um darin knapp vier zu verbringen und letztendlich im Rahmen der langersehnten Sanierungsmaßnahmen mitzubekommen, wie nach und nach erst das Wasser, dann der Strom und das Licht ausgestellt wurden und das Labor durch den Abriss sein Ende fand. Auch auf dem Sportplatz und dem „Schlachtfeld“ gehörten wir stets zur Kompanie der Helden. Mit ihm kann man Segeln & Kentern, Skypen & Schweigen, Gewichte stemmen & es auch mal gut sein lassen.

Britta Hering will ich zunächst nennen, da uns doch die vielen, gegenseitig beigebrachten „Wunden im Kampf“ verbinden. Als Tackling-Partnerin hatte sie häufig die schlechteren Karten, bestand ihr Stil doch nur aus Angriff - meiner basierte mehr auf Verteidigung. Stichworte: Möhre, Orangsche, Honiggg, belegtes Brötchen & was dazu, Ringelpulli.

Ohne Nina Ehlert wären Falk und ich wohl nie so reibungslos durchs Studium gekommen. Sie war von Beginn an unsere Privatsekretärin, wusste sie doch immer, welche Kurse, Praktika oder Vorlesungen wir zu besuchen hatten. Die „rosa Sonne“ ging im IW auf, wanderte durch sämtliche Labore der AC und wird hoffentlich nie untergehen.

Durch Britta durfte ich Knud Evers, durch Nina Alex Ehlert kennenlernen. Beide zählen schon seit Langem zum festen Freundeskreis. Wer die beiden nicht kennt, kennt auch keine „Saunageheimnisse“ oder Junggesellenabende auf der Reeperbahn und ist selber Schuld.

Uns allen erst sehr nah, seit kurzem territorial weit entfernt ist Friederike Sempf. Seit sie sich entschieden hat, !vorübergehend! nach Sydney zu ziehen (in die Nähe des berühmten Onkels aus Australien) fehlt in unserem Kreise eine bedeutende Persönlichkeit. Umso schöner und wertvoller ist es dann, wenn Friede mal auf Heimaturlaub ist. Gerne erinnere ich mich an ihre Parties, auf denen man entweder dicke Bäuche aufeinanderprallen lässt oder im nächstgelegenen Freibad nack(h)tbadet.

Zum Thema Fremdgehen fällt mir Michael Lorenz ein, denn er war derjenige, der sich als einziger aus unserer eng verbundenen Studi-Clique für die Hilfschemie entschieden hat, um im Labor irgendwelche Schwämme nachzuäffen. Ob es die paar µg Wert waren? Wie wir trotz der ignorierten strengen Hinweise, bestimmte Widerstände nicht direkt hintereinanderzuschalten, weil sonst die Geräte kaputt gehen würden, durchs E-Praktikum gekommen sind, ist mir bis heute ein Rätsel.

Stefan Klingelhöfer und Boris Ufer bin ich sehr zu Dank verpflichtet, denn sie waren verantwortlich für die tolle Aufnahme in den Arbeitskreis. Es ist schon etwas merkwürdig: beide teilen sich jahrelang ein Labor, beide haben Hannover lieben gelernt (der eine so, der andere so). Jetzt sitzt Stefan im südlichsten Zipfel von Deutschland und Boris in Finnland. Könnten sie weiter voneinander entfernt sein? Jedoch einmal im Jahr, zu einer bestimmten Zeit, treffen sich alle wieder zur traditionellen Örtze-Kreuzfahrt. Möge diese Tradition noch lange Bestand haben!

Weiterhin danke ich Reimar Münnekhoff, den bereits das ganze Bestaunen und die vielen Komplimente aufgrund seiner Allrounder-Eigenschaften stark auf die Nerven gehen dürften, für die Hilfestellung ... beim Bau eines Messers,



die Diskussionen, das kleine gemeinsame, jedoch weniger erfolgreiche (gibt es halt auch mal) Forschungsprojekt und die gute gemeinsame Zeit.

Jeder, der Kay Schaper kennt, musste entweder mal mit ihm ins Stadion zu einem 96-Spiel, mit auf eine ausgedehnte „Schnellradtour“ oder einfach ne Runde zocken, sei es auf einer LAN-Party oder übers Netz. Ich durfte nicht nur in den Genuss kommen, gleich alle drei Dinge mehrmals mit ihm zu erleben, sondern obendrein tangierten sich unsere Forschungsthemen rund um die Sodalithe (und das obwohl er ein Theoretiker ist). Vielen Dank auch für eine Einführung in HTML, die geliehene 96-Dauerkarte bei Abwesenheit (Paris), die Administration, die Mitnahme zu einer komischen Party im Labor, wo lauter dunkelgeschminkte Typen rumliefen und überhaupt für die seltsame Musik (dadurch steh‘ ich nicht alleine da).

Andreas Schaate, Florian Waltz und Janosch Cravillon, unsere „neue Generation“ des Arbeitskreises kann ich folgendermaßen auseinanderhalten. Während der eine mich gern mit seinen Kotletten streichelt, läuft der andere des Öfteren mal halbnackt rum, weil entweder seine Klamotten verbrannt wurden oder „der Fluss“ sie verschluckt hat. Den dritten habe ich mir eingeprägt, als er mich als mein einziger Schwerpunktpraktikant für mehrere Monate mit farbiger Chemie verwöhnte. Aber alle haben eine annähernd gleiche Lache und wenn die sich mal konstruktiv überlagern sollte, dann rette sich wer kann.

Die Hürden, die zu überwinden sind, wenn ein zittriger Praktikant seinen Laborplatz nach dem Präp abgeben möchte, heißen Birgit Beiße und Songül Noyun. Einst erging es mir genauso, im Laufe der Zeit aber habe ich die Arbeit, die diese beiden Ladies im Hintergrund machen, zu schätzen gelernt. Sie sind diejenigen, die das Kommen und Gehen der Diplomanden und Doktoranden am intensivsten miterleben. Ich hoffe, ich habe nicht den schlechtesten Eindruck hinterlassen. Vielen Dank Euch!

Desweiteren danke ich Olga Kufelt für die vielen Smalltalks und die sensationellen Kuchen, Torten, etc., Sven-Jare Lohmeier für einige starke Tipps, Imke Bremer für die Bereicherung in unserem Labor, bis sie uns dann auf einmal für jüngere Kerle verlassen hat, Birgit Förster für die vielen organisatorischen Dienste und die kleinen Bonbons aus der Schreibtischdose. Ich danke Dr. Felix Brieler, Dr. Andreas Schneider, Dr. Michael Wiebcke, Dr. Michael Jahns, Dr. Katrin Bokelmann, Stephanie Steinhaus für die tolle gemeinsame Zeit.

Einen ganz besonderen Platz auf dieser Dankesliste nimmt meine wundervolle Frau Janette ein, die mich (fast) in Allem unterstützt und immer für mich da ist. Mein Leben könnte ich mir nicht ohne sie vorstellen.



# Inhaltsübersicht

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von dichten Silica-Sodalith-Filmen. Bei der Präparation solcher Filme kam die auf dem Gebiet der Zeolith-Membranen etablierte zweistufige Kristallisationstechnik zur Anwendung, in der Zeolith-Nanopartikel auf ein poröses Substrat aufgebracht werden, um in einem zweiten Kristallisationsschritt zu einer gleichmäßigen Schicht zusammenzuwachsen.

Da in der reinen  $\text{SiO}_2$ -Form keine einheitliche nanokristalline Sodalith-Phase erhalten werden konnte, wurden Sodalith-Nanokristalle mit einem Al/Si-Verhältnis von 1:5 unter Verwendung des Tetramethylammonium-Kations ( $\text{TMA}^+$ ) als strukturdirigierendes Agens erzeugt. Durch eine Übertragung der Synthese von hydrothermalen zu milderen Reaktionsbedingungen konnte der Kristallisationsfortschritt visuell verfolgt und untersucht werden.

Die hergestellten Sodalith-Nanopartikel mit Teilchengrößen von 20-50 nm wurden nach dem Prinzip der elektrostatischen Adhäsion auf poröse  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramikscheiben aufgebracht, um in einem zweiten Kristallisationsschritt unter hydrothermalen Bedingungen zu einer gleichmäßigen Schicht zu verwachsen. In diesem Schritt wurde eine neue Strategie verfolgt, um unter Verwendung der aluminiumhaltigen Nanokristalle zu Sodalith-Filmen aus reinem  $\text{SiO}_2$  zu gelangen. Dazu wurden Untersuchungen durchgeführt, in denen die TMA-Sodalith-Nanopartikel als Impfkristalle in Synthesen mit unterschiedlichen SDAs eingesetzt wurden. Es konnte gezeigt werden, dass die Impfkristallisation sowohl bei Silica-Sodalith mit Ethylamin als SDA als auch bei Hydroxy-Sodalith (templatfrei, Al/Si 1:1) funktioniert. Auf diese Weise konnten homogene und dichte Sodalith-Filme von nur wenigen Mikrometern Dicke erzeugt werden.

Die Entfernung des SDAs ist durch die außergewöhnlich kleinporige Struktur des Sodaliths sehr aufwändig. Mit speziellen Calcinationstechniken konnte das Ethylamin jedoch bei Pulvermaterialien innerhalb kurzer Zeit aus den Mikroporen entfernt werden. Durch die Übertragung auf die Ethylamin-Silica-Sodalith-Filme konnten wertvolle Kenntnisse erlangt werden, die zu einer optimierten Detemplatisierung und damit zum Erhalt wasserstoffselektiver Sodalith-Membranen beitragen können.

Desweiteren ist es gelungen, Sodalith- und Silicalit-1-Nanopartikel auf laserstrukturierte Polymere aufzubringen. Durch die anschließende Entfernung der organischen Komponenten konnten hierarchische Strukturen, im Fall des Silicalit-1 sogar ein hierarchisches Porensystem erhalten werden.

**Stichworte:** Sodalith, Zeolith-Membranen, zweistufige Kristallisation, Zeolith-Nanokristalle, hierarchische Porenstrukturen



## Abstract

The present work deals with the production of dense silica sodalite films. With the preparation of such films the two-step crystallization technique established in the field of the zeolite membranes was used, in which zeolite nanoparticles are applied on a porous substrate, in order to grow together in a second crystallization step to an consistent layer. Because no uniform nanocrystalline sodalite phase could be achieved in the pure  $\text{SiO}_2$  form, sodalite nanocrystals with an Al/Si ratio of 1:5 were synthesized using the tetramethylammonium cation ( $\text{TMA}^+$ ) as structure-directing agent. By synthesis transfer from hydrothermal to milder reaction conditions the crystal growth progress could be observed visual and the crystallization process could be studied.

The synthesized sodalite nanoparticles with particle sizes of about 20-50 nm were coated by electrostatic adhesion on porous  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ceramic discs, in order to grow together to an uniform layer in a second crystallization step under hydrothermal conditions. In this step a new strategy was pursued, in order to get pure  $\text{SiO}_2$  sodalite films using the aluminium containing nanocrystals. In addition investigations were made, in which the TMA-sodalite nanoparticles were used as seed crystals in syntheses with different SDAs. It could be shown that the seeded crystallization works both with silica sodalite using ethylamine as SDA and with hydroxy sodalite (template-free, Al/Si 1:1). In this way homogeneous and highly inter-grown sodalite films by only few micrometers thickness could be produced.

The removal of the SDAs is very complex by the unusually small-porous structure of sodalite. However, in the case of powder materials the ethylamine could be removed from the micropores by means of special calcination techniques within short time. By transferring these techniques to ethylamine sodalite films very useful information could be attained which can contribute to an optimized template removal and thus to the receipt of hydrogen selective sodalite membranes.

Further it is succeeded applying sodalite and silicalite-1 nanoparticles on laser-structured polymers. By the following removal of the template hierarchical structures could be received, in the case of silicalite-1 even an hierarchical pore system.

**Keywords:** sodalite, zeolite membranes, two-step crystallization, zeolite nanocrystals, hierarchical structures



## Erklärung

Hierdurch erkläre ich, dass die Dissertation *Herstellung von Zeolith-Nanokristallen und Präparation von Sodalith-Filmen* selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 30.10.2008

Dipl.-Chem. Simon Münzer





# Inhaltsverzeichnis

## Danksagung

## Inhaltsübersicht

## Abstract

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>III</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Allgemeiner Teil .....</b>	<b>7</b>
2.1 Clathralithe und Clathrasile .....	7
2.1.1 Das Hydro-Sodalith-System .....	10
2.1.2 Silica-Sodalithe .....	12
2.2 Zeolith-Nanokristalle .....	14
2.3 Sorption von Wasserstoff .....	19
2.4 Stofftrennung mit Membranen .....	25
2.4.1 Anorganische poröse Membranmaterialien .....	31
2.5 Zeolith-Membranen .....	34
2.5.1 Präparationstechniken für Zeolith-Membranen .....	39
2.5.2 Sodalith-Membranen zur Trennung kleinster Stoffe .....	44
2.6 Hierarchische Strukturen durch Aufbringen von Zeolith- Nanokristallen auf laserstrukturierte Template .....	48
<b>3 Experimentelles .....</b>	<b>51</b>
3.1 Verwendete Chemikalien und Geräte .....	51
3.2 Membranmaterialien .....	53
3.2.1 Silica-Sodalithe .....	53
3.2.2 Alumo- und gallosilicatische Sodalithe .....	54
3.2.3 Permanentsubstrate als Membranträger .....	56
3.3 Präparation von Sodalith-Membranen .....	58
3.3.1 In-situ-Methode .....	59
3.3.2 Kristallisation in mehreren Schritten .....	60
3.3.2.1 Synthese von Zeolith-Nanokristallen .....	60

3.3.2.2	Zweistufige Synthese von Sodalith-Kristallen .....	66
3.3.2.3	Aufbringen von Zeolith-Nanokristallen auf $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Keramik-Flachträger .....	67
3.3.2.4	Erzeugung von Sodalith-Filmen .....	68
3.3.3	Entfernung organischer Gastverbindungen .....	69
3.4	Präparation von mikroporösen Replika laserstrukturierter Template .....	76
3.4.1	Aufbringen von Zeolith-Nanokristallen auf laserstrukturierte Template .....	76
3.4.2	Entfernung organischer Templat- und Gastverbindungen .....	76
3.5	Analytische Methoden .....	77
3.5.1	Bestimmung der Teilchengröße und –größenverteilung .....	77
3.5.1.1	Dynamische Lichtstreuung .....	77
3.5.1.2	Rasterelektronenmikroskopie .....	78
3.5.1.3	Röntgen-Pulverdiffraktometrie .....	79
3.5.2	Messung von Oberflächenpotentialen .....	80
3.5.3	Charakterisierung von Zeolith-Filmen .....	83
3.5.3.1	Prüfen auf Gasdichtigkeit .....	84
3.5.4	Untersuchungen des Gastgehalts und der Porenzugänglichkeit von Sodalithen .....	85
3.5.4.1	Thermogravimetrie .....	85
3.5.4.2	Wasserstoffadsorption .....	85
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>87</b>
4.1	Zeolith-Nanokristalle .....	88
4.1.1	Hydrothermalsynthese .....	90
4.1.2	Mikrowellen-assistierte Hydrothermalsynthese (MAHS) .....	106
4.1.3	Synthese unter milderen Bedingungen .....	112
4.1.4	Stabilität von kolloidalen Suspensionen .....	118
4.2	Seeding – Aufbringen von Kristallkeimen auf Substrate .....	122
4.2.1	Dip-Coating-Prozess .....	122
4.2.2	Elektrostatische Adhäsion .....	125
4.3	Sodalith-Filme .....	130

4.3.1 Erzeugung von Sodalith-Filmen durch direkte Kristallisation.....	132
4.3.1.1 Silica-Sodalith-Filme .....	132
4.3.1.2 Alumosilicatische Sodalith-Filme.....	138
4.3.2 Erzeugung von Sodalith-Filmen durch mehrere Kristallisationsschritte .....	143
4.3.2.1 Silica-Sodalith-Filme .....	144
4.3.2.2 Alumosilicatische Sodalith-Filme.....	156
4.4 Entfernung organischer Gastverbindungen .....	162
4.4.1 Detemplatisierung von Silica-Sodalithen.....	162
4.4.2 Detemplatisierung von nanokristallinem TMA-Sodalith .....	178
4.4.3 Detemplatisierung von Silica-Sodalith-Filmen.....	180
4.5 Hierarchische Strukturen durch Aufbringen von Zeolith-Nanokristallen auf laserstrukturierte Template .....	183
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>192</b>
<b>6 Quellenverzeichnis.....</b>	<b>198</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>211</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>224</b>
<b>Anhang.....</b>	<b>227</b>



## Abkürzungsverzeichnis

$\alpha, \beta, \gamma$	Winkel, Gitterparameter
$\alpha_{A/B}$	Trennfaktor
$\delta$	Dicke
$\varepsilon$	Porosität
$\eta$	Viskosität
$\lambda$	Wellenlänge, freie Weglänge
$\zeta$	Zeta-Potential
$2\theta_{\text{ber}}$	berechneter Transmissionswinkel
$2\theta_{\text{exp}}$	experimentell ermittelter Transmissionswinkel
$\text{\AA}$	Angström, $10^{-10}$ m
$a, b, c$	Längen, Gitterparameter
AAD	1-Aminoadamantan
AFI	Strukturcode des $\text{AlPO}_4\text{-5}$
AFM	atomic force microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
ANA	Strukturcode des Analcit
as-synth.	as-synthesized
Atm.	Atmosphäre
BEA	Strukturcode des Zeolith Beta
$c$	Konzentration
calc.	calciniert
CHA	Strukturcode des Chabazit
d	Tag
$D$	Diffusionskoeffizient
$d$	Teilchendurchmesser
$d_{\text{ber}}$	berechneter Netzebenenabstand
DDR	Strukturcode des Deca-dodecasil 3R
$d_{\text{exp}}$	experimentell ermittelter Netzebenenabstand
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DOH	Strukturcode des Dodecasil 1H
$d_{\text{Pore}}$	Porendurchmesser
ED	Ethylendiamin
EG	Ethylenglykol

ET	Ethylamin
et al.	et alli (lat.), und andere
FAU	Strukturcode des Faujazit (Zeolith X / Y)
FER	Strukturcode des ZSM-35
$F_R$	Reibungskraft
GIS	Strukturcode des Gismondin
h	Stunde
$h\ k\ l$	Miller-Indizes
HDV	Heavy-Duty Vessel
$I$	Intensität
$J$	Fluss
K	Kelvin
$k$	BOLTZMANN-Konstante
$K$	Formfaktor
$Kn$	KNUDSEN-Zahl
LTA	Strukturcode des Zeolith A
LTL	Strukturcode des Zeolith L
$\mu e$	elektrophoretische Mobilität
$\mu m$	Mikrometer
$M$	Molmasse
$m$	Masse
$\Delta m$	Massendifferenz
MAHS	Microwave-assisted hydrothermal synthesis (Mikrowellen-assistierte Hydrothermalsynthese)
MFI	Strukturcode des Silicalit-1 / ZSM-5
MHz	Megahertz
MOF	Metal organic framework
MOR	Strukturcode des Mordenit
MTN	Strukturcode des Dodecasil 3C
NaA	Zeolith A

nm	Nanometer
$p$	Druck
$P$	Leistung
$r$	hydrodynamischer Radius
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskopie
$S$	Selektivität
SAXS	small angle X-ray scattering
SDA	strukturdirigierendes Agens
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
SOD	Strukturcode der silica-Sodalithe
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TG	Thermogravimetrie
TMA	Tetramethylammonium
TMOS	Tetramethylorthosilicat
TPA	Tetrapropylammonium
TR	1,3,5-Trioxan
$v$	Geschwindigkeit
$V_{EZ}$	Elementarzellenvolumen
W	Watt
$W$	Halbwertsbreite
$w$	Massenanteile
$x, y$	Molanteile
XRD	X-ray diffraction
ZSM-11	Zeolite Socony Mobil - eleven
ZSM-35	Zeolite Socony Mobil - thirty-five
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil - five





# 1 Einleitung

Seit der Entdeckung der Zeolithe durch Cronstedt im Jahre 1756 [1] hat sich in der Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet dieser Substanzklasse viel getan. Längst sind diese mikroporösen Materialien nicht mehr nur von wissenschaftlichem Interesse. Aufgrund der speziellen Eigenschaften haben sich zeolithische Verbindungen in modifizierter und optimierter Form als Hochleistungswerkstoffe bereits in vielen industriellen Anwendungen etabliert.

Angefangen bei den namensgebenden Alumosilicaten, die eine geordnete dreidimensionale Porenstruktur aus  $[\text{SiO}_4]$ - und  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern aufweisen, lassen sich über eine Substitution der Tetraederzentren durch andere Haupt- und Nebengruppenelemente bzw. durch die Einlagerung unterschiedlicher Gastsubstanzen eine Fülle an Verbindungen erhalten. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Substanzen können auf diese Weise gesteuert werden. So ergibt sich z.B. durch den Aufbau eines negativ geladenen Gerüsts die Fähigkeit zum Austausch der in den Hohlräumen zum Ladungsausgleich befindlichen freien Kationen. Dadurch lassen sich die Zeolithe nicht nur zur Wasserenthärtung und Beseitigung giftiger oder radioaktiver Schwermetalle einsetzen, der Austausch gegen Protonen schafft katalytisch aktive Brønsted-Säurezentren, an denen in Kombination mit einer definierten Porengeometrie gestaltselektive Reaktionen stattfinden können. Dehydratisierte Zeolithe werden bereits in vielen großtechnischen Prozessen als Katalysatoren eingesetzt. Das katalytische Cracken von Kohlenwasserstoffen in der Petrochemie, die Erzeugung von Methanol aus Erdgas (gas-to-liquid), Prozesse zur Abgasreinigung (DeNO<sub>x</sub>-Verfahren) oder Dehydrierungs- und Isomerisierungsreaktionen seien hier nur als einige Beispiele erwähnt.

Ein ebenso breites wie wichtiges Anwendungspotential liegt in der Adsorptionskapazität der Zeotypen, weshalb sie z.B. zur Trocknung von Gasen eingesetzt werden. Durch die hohe Adsorptionswärme, die bei der Einlagerung von Wasser in die Hohlraumstruktur freigesetzt wird, können Zeolithe auch als Energiespeicher genutzt werden. Die Funktionsweise des selbstkühlenden Bierfasses beruht auf diesem Prinzip [2]. Verantwortlich für die selektiven Trenneigenschaften der zeotypen Strukturen sind die Abmessungen der Porenzugangsfenster in der molekularen Größenordnung von 0.2–2 nm, weshalb diese Stoffe auch unter dem Begriff Molekularsiebe bekannt geworden sind. Selbst die Trennung von organischen Molekülen, die sich in ihrer Größe nur wenig unterscheiden, ist mit Zeolithen möglich.

Eine recht moderne Methode zur Trennung von Stoffgemischen in kontinuierlichen Prozessen besteht in der Verwendung von trägergestützten Molekularsieb-Membranen, wobei der Zeolith in Form eines gleichmäßig dünnen Films die aktive Trennschicht auf einem meso- bzw. makroporösen Substrat bildet. Separationsprozesse wie Destillation, Kristallisation usw. können durch Trennungen mit Hilfe von Zeolith-Membranen, die sich durch einen geringeren Energieverbrauch auszeichnen, ersetzt werden. Das weltweit kontinuierliche Interesse auf diesem Gebiet zeigt sich zum einen an der steigenden Anzahl wissenschaftlicher Publikationen, zum anderen gibt es erste industrielle Anwendungen in der Entwässerung von Ethanol und Isopropanol an Zeolith A-Membranen [3]. Weitere Zeolith-Membranen der Strukturtypen FAU [4-11], MOR [12-16], FER [17-18], AFI [19-22] und SOD [23-27] werden derzeit im Labormaßstab hergestellt und bezüglich ihrer Trennwirkung intensiv untersucht bzw. optimiert. Durch die definierte Porenweite und die hohe chemische und thermische Stabilität besitzen die anorganischen mikroporösen Materialien gerade bei technischen Separationsprozessen, bei denen häufig eine erhöhte Temperatur erforderlich ist, signifikante Vorteile gegenüber anderen Werkstoffen wie organischen Polymeren.

Die Präparation von trägergestützten Zeolith-Membranen verläuft nach derzeitigem Stand der Technik entweder durch die direkte Kristallisation oder durch einen mehrstufigen Kristallisationsprozess des Zeolithen auf einem porösen Substrat (häufig  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken). Die in-situ-Erzeugung ist mit einem geringeren Aufwand verbunden. Dabei erfolgt die Keimbildung direkt während der Reaktion auf einem von vornherein ins Reaktionsgemisch eingebrachten Substrat. Die Kristallisationskeime können anschließend miteinander zu einem dichten Film verwachsen. Ein großer Nachteil besteht allerdings in einer ungleichmäßigen Kristallisation aufgrund der heterogenen Trägeroberfläche. Häufig werden sehr dicke Schichten erzeugt, wodurch der Diffusionsprozess durch die Membran während eines Trennprozesses erschwert werden kann. Aufwändiger, jedoch auch wesentlich vorteilhafter, ist die Herstellung einer Zeolith-Schicht in mehreren Kristallisationsschritten. Das Prinzip beruht auf der Abkopplung der Keimbildung vom Kristall- oder Filmwachstum, indem in einem ersten Kristallisationsschritt Zeolith-Nanopartikel einer bestimmten Größe erzeugt werden, die dann auf das poröse Substrat aufgebracht und durch einen anschließenden zweiten Kristallisationsschritt zu einem gleichmäßigen Film verwachsen können. Auf diese Weise können eine bessere Reproduzierbarkeit, ein leichteres Scale-up und vor allem die Möglichkeit, Zeolith-Filme mit einer orientierten Kristallstruktur zu

präparieren, erreicht werden. Für viele Zeolithstrukturen, in denen ein ein- oder zweidimensionales Porensystem vorliegt bzw. verschiedene Porengeometrien oder -größen existieren, besteht darin ein entscheidender Schritt für die Orientierung der Poren in der Membran [28].

Neben der Hauptanwendung trägergestützter Zeolith-Filme als Trennmembranen in der Separationstechnik sind in den letzten Jahren einige weitere Anwendungsmöglichkeiten in den Fokus der Forschung gerückt. Dazu zählt der Einsatz als katalytische Membranreaktoren, chemische Sensoren, Elektroden, in opto-elektronischen Geräten oder als Wirtmaterialien für funktionale Gastmoleküle. Durch die chemische Beständigkeit gegen Säuren und Lösungsmittel aller Art sowie die mechanische und thermische Stabilität eignen sich die Zeolith-Filme als Schutz- und Isolierschichten in vielen Bereichen [3].

Geht man von einer selektiven Trennung aufgrund des Molsieb-Effekts aus, ist die Separation kleinster Atome und Moleküle wie He, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub> (Ø 2.6-2.9 Å) aus Gasgemischen oder Reaktionsgemischen unter Prozessbedingungen von solchen mit einem kinetischen Durchmesser im Bereich von 3.0-3.8 Å (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, *n*-Alkane) nur mit Zeolith-Membranen möglich, die kleinere Porenzugangsöffnungen als Achterring-Fenster (bestehend aus acht über Sauerstoffbrücken miteinander verbundene Tetraederzentren) aufweisen. Diesbezüglich ist die Wasserstoffabtrennung bei Dehydrierungsreaktionen von besonderem Interesse. So verläuft z.B. die katalytische Dehydrierung von Propan oder Butan unter industriellen Bedingungen gleichgewichtskontrolliert. Durch die Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Wasserstoffs kann das Gleichgewicht auf die Produktseite verlagert und so der Konversionsgrad erheblich erhöht werden [29-31]. Die Struktur des Sodaliths verfügt über Sechseringe als Porenzugangsöffnungen mit einem dynamischen Durchmesser von etwa 2.8 Å und kommt damit für solche Trennaufgaben in Frage. Rein silicatische Materialien sind aufgrund ihres ungeladenen Netzwerks besonders interessant für Membrananwendungen, da zwischen dem Membranmaterial und den zu trennenden Substanzen keinerlei ionische Wechselwirkungen auftreten. Solche rein silicatischen Sodalithe lassen sich aber nur mit strukturdirigierenden Agenzien herstellen. Im Gegensatz zu den kanalartigen Strukturen größerporiger Zeolithe und Zeosile wie MFI, A, X, die mindestens Achterring-Zugangsfenster aufweisen, sind Diffusionsvorgänge in den engporigen, käfigartig aufgebauten Sodalithen allerdings stark erschwert, wodurch die Entfernung der Gastsubstanzen zu einem komplizierten und zeitaufwändigen Prozess wird.

Aus diesem Grund wurden bisher nur alumosilicatische Sodalith-Membranen hergestellt, die bei Verwendung von hohen Natriumgehalten ohne ein weiteres Templat entstehen können [23-27]. JULBE et al. konnten jedoch durch Gaspermeationsmessungen mit Helium/Stickstoff-Gemischen an solchen SOD-Membranen zeigen, dass die zum Ladungsausgleich in den Sodalith-Käfigen sitzenden Alkali-Ionen den Eintritt des Heliums in die Poren verhindern. Aufgrund dieses Effekts der Porenblockade schlugen sie vor, an Materialien zu forschen, die durch die Verwendung organischer Template, dafür aber ohne Alkali-Kationen, hergestellt werden können [25]. Außerdem wurde bei der Präparation alumosilicatischer Sodalith-Membranen stets das Auftreten von Fremdphasen beobachtet, wodurch die Ausbildung eines homogenen Sodalith-Films stark erschwert werden kann [24-27].

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues Konzept umgesetzt. Um die zweistufige Kristallisationsmethode anwenden zu können, ist zuerst die Synthese von Sodalith-Nanokristallen notwendig, die als Keime eingesetzt werden, um in einem zweiten Kristallisationsschritt zu einem dünnen und dichten Film zu verwachsen. Damit möglichst ideale Monolagen auf einem Substrat abgeschieden werden können, sollten solche Nanopartikel gewisse Anforderungen erfüllen. Die Teilchen sollten eine Größe von unter 100 nm und eine schmale Teilchengrößenverteilung aufweisen und in möglichst nicht-aggregierter Form vorliegen. Bei der TMA<sup>+</sup>-dirigierten Synthese entsteht ein Sodalith mit einem Al:Si-Verhältnis von 1:5. Sollte es möglich sein, die Kristallisation von reinem Silica-Sodalith unter Einsatz eines organischen SDA-Moleküls mithilfe solcher Nanopartikel zu initiieren, dann wäre damit ein Zugang zur Präparation von Silica-SOD-Membranen mittels der zweistufigen Kristallisationstechnik geschaffen. In Abbildung 1.1 ist das zugrundeliegende Präparationsschema dargestellt. Es wird überprüft, welchen Einfluss die TMA-SOD-Keime auf das Wachstum von Sodalith-Filmen unterschiedlicher Zusammensetzung haben. Dazu werden im zweiten Kristallisationsschritt neben Ethylamin auch Natriumhydroxid und Tetramethylammoniumhydroxid eingesetzt. Um die zweistufige Technik mit der direkten Kristallisationsmethode vergleichen zu können, werden unter Einsatz der drei Additive die verschiedenen Sodalith-Phasen auch in-situ auf dem Permanentsubstrat erzeugt. Die Abmessungen und Beschaffenheit der erhaltenen SOD-Schichten können anhand von Aufnahmen des Querschnitts am Rasterelektronenmikroskop untersucht werden. Die Dichtigkeit der Filme lässt sich durch Einzelgaspermeationsmessungen überprüfen, z.B. mit Wasserstoff. Im Anschluss an die Membranpräparation folgt im Fall der TMA-

SOD- und ET-Silica-SOD-Filme eine thermische Behandlung zur Entfernung der organischen Gastsubstanzen.

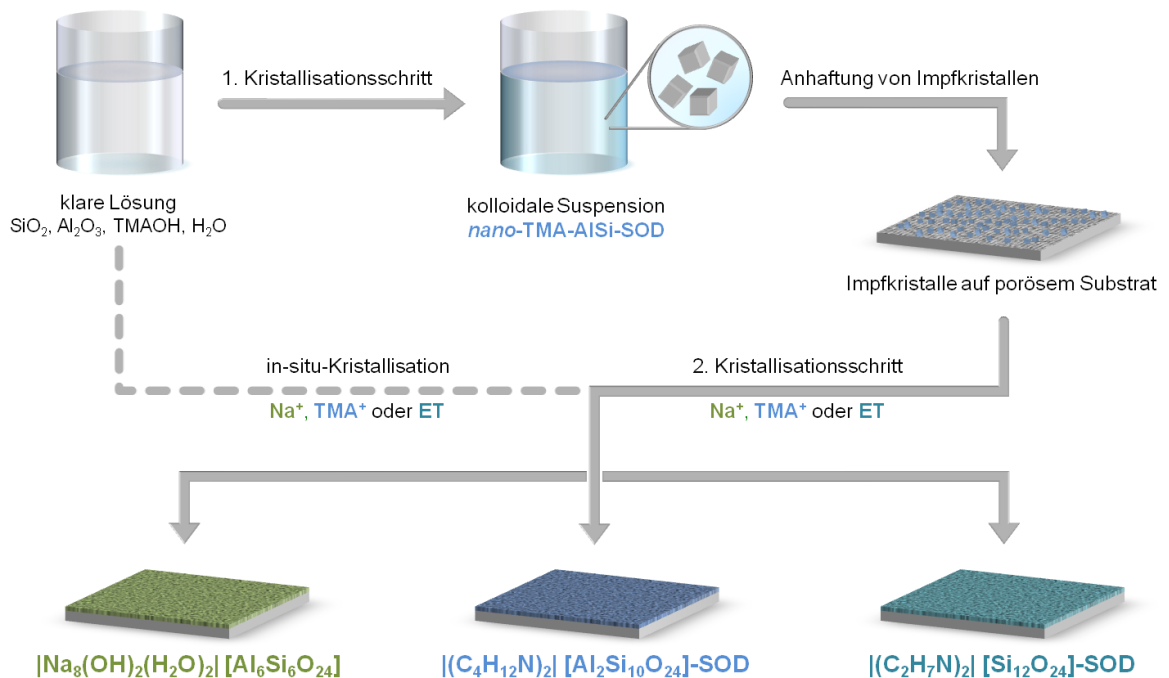


Abbildung 1.1: Präparation von Sodalith-Filmen mittels in-situ- und zweistufiger Kristallisation. Im Fall der in-situ-Variante ändert sich die Zusammensetzung der Synthesemischung entsprechend der verwendeten SDAs. Im Fall der TMA-SOD- und ET-Silica-SOD-Filme folgt im Anschluss eine thermische Behandlung zur Entfernung der organischen Gastsubstanzen.

Neben der Erzeugung von Sodalith-Filmen stellt die Synthese und Optimierung von Zeolith-Nanokristallen und die Aufbringung solcher Partikel mittels verschiedener Techniken auf Substrate unterschiedlicher Art einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Im Fall der Verwendung von porösen  $\alpha$ -Aluminiumoxid-Keramikscheiben kommt das Prinzip der elektrostatischen Adhäsion zum Tragen. Über eine andere Methode verläuft die Beschichtung von laserstrukturierten Polymeren mit Zeolith-Nanokristallen. Werden solche Polymere mit einer geordneten makroporösen Struktur als Template verwendet, ist die Darstellung hierarchischer Porensysteme möglich.



## 2 Allgemeiner Teil

Dieses Kapitel soll ein grundlegendes Verständnis zur Beschaffenheit und den Eigenschaften kleinporiger zeolithartiger Materialien, den Clathralithen und Clathrasilen, vermitteln. Hauptaugenmerk liegt dabei auf Verbindungen, die die Struktur des Sodaliths besitzen und auf dem großen Anwendungspotential solcher Stoffe in der selektiven Adsorption. Nach einer Einführung zu dieser Stoffgruppe wird auf Zeolith-Nanokristalle, auf die Sorption von Wasserstoff und auf den Schwerpunkt dieser Arbeit, die Präparation von Zeolith-Membranen, eingegangen.

### 2.1 Clathralithe und Clathrasile

Die Clathralithe und Clathrasile gehören zur Stoffgruppe der mikroporösen anorganischen Verbindungen. Ausgehend von den Tectosilicaten, welche aus eckenverknüpften  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Einheiten aufgebaut sind, können poröse von dichten Phasen unterschieden werden. Desweiteren ist eine Unterteilung der porösen Materialien in Porolithe und Porosile möglich, wobei erstere außer Silicium auch Aluminium als Tetraederzentren enthalten, während die Porosile aus reinem  $\text{SiO}_2$  bestehen. Die Klassifizierung der Tectosilicate ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

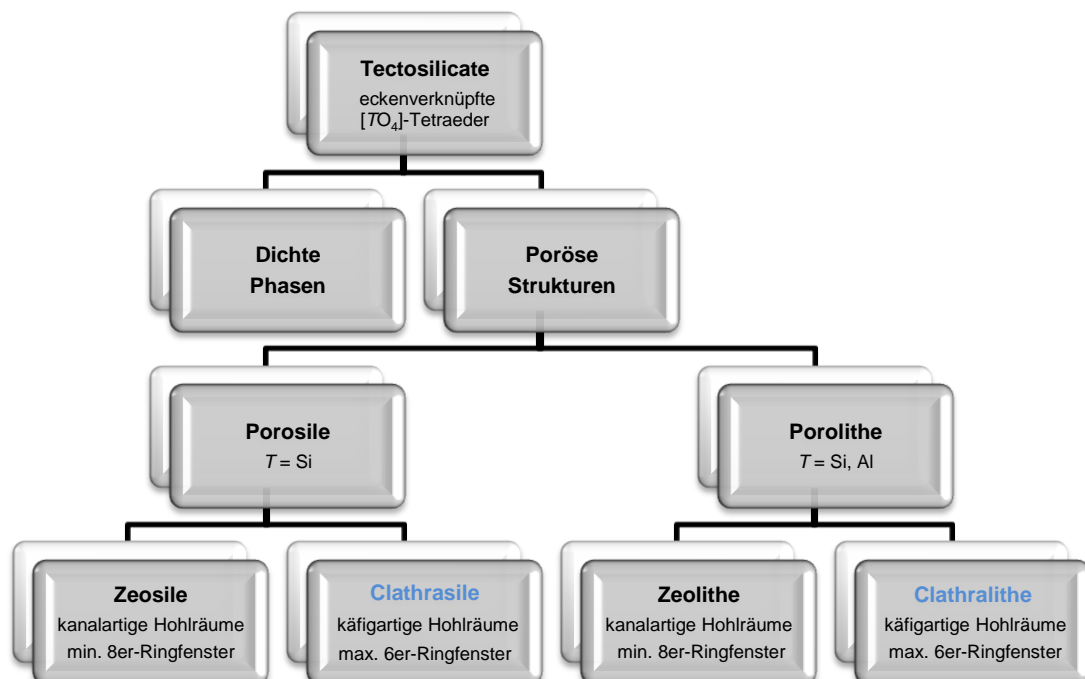


Abbildung 2.1: Klassifizierung der Tectosilicate (nach LIEBAU [32]).

Porolithe mit käfigartigen Hohlräumen, deren Zugangsfenster aus höchstens sechs  $[TO_4]$ -Tetraedern bestehen, werden gemäß der Nomenklatur nach LIEBAU als Clathralithe bezeichnet [32]. Die viel bekannteren Zeolithe besitzen kanalartige Poren mit Achterrungen als kleinstmögliche Zugangsöffnungen und werden bevorzugt im Ionenaustausch, in der Katalyse und für Adsorptionszwecke eingesetzt. Die gleiche Einteilung in käfig- und kanalartige Hohlraumstrukturen kann ebenso bei den Porosilen erfolgen, wobei die Zeosile wegen ihrer hydrophoben Eigenschaften häufig als Molekularsiebe verwendet werden.

Sowohl die Clathralithe als auch die Clathrasile weisen solch kleine Porenzugangsfenster auf, dass die Entfernung eingeschlossener Gastsustanzen stark erschwert bzw. unmöglich ist. Anwendungen beschränken sich daher auf den gezielten Einschluss von Atomen und kleinen Molekülen schon während der Kristallisation der Wirtmaterialien. Beispielsweise ist das Sodalith-System bekannt dafür, zahlreiche Einschlussverbindungen zu bilden. So erscheinen die Ultramarine durch die Einlagerung radikalischer Chalkogen-Farbzentren in intensiven Farben und werden mitunter als Edelsteine in der Schmuckbranche oder als Pigmente eingesetzt [33,34]. Abbildung 2.2 zeigt einige Verbindungen, die durch den Einschluss verschiedener Substanzen in die Käfige der Sodalithstruktur eine unterschiedliche Farbgebung erhalten.



Abbildung 2.2: Verbindungen mit der Sodalith-Struktur, die durch die Einlagerung verschiedener Substanzen intensive Farberscheinungen zeigen [35,36].



Die Kristallisation der Clathralithe und Clathrasile erfolgt gewöhnlich unter hydrothermalen und stark basischen Bedingungen im wässrigen Medium. Zur Zerlegung der schwerlöslichen oxidischen Ausgangsverbindungen werden Hydroxid- bzw. Fluoridionen als Mineralisatoren eingesetzt. Die Vorteile des Fluoridmediums bestehen darin, dass Materialien von höherer Kristallinität und häufig auch in Form größerer Kristalle entstehen und in der Möglichkeit, die Reaktion im neutralen bis schwach sauren pH-Bereich durchzuführen, um auch basenlabile Reagenzien einsetzen zu können. Bei der Synthese der Clathrasile sind auf den Keimbildungsprozess einflussnehmende Substanzen, sogenannte strukturdirigierende Agenzien (SDA), erforderlich. Ohne die Anwesenheit solcher Verbindungen entstehen zwangsläufig die thermodynamisch stabilen dichten Phasen des Siliciumdioxids wie Cristobalit, Tridymit und Quarz. Selbst die Konzentration der strukturgebenden Spezies ist entscheidend für das Wachstum einer bestimmten Struktur. So konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von 1-Aminoadamantan in unterschiedlich hohen Dosen zu den Verbindungen Dodecasil 1H (DOH) bzw. Deca-Dodecasil 3R (DDR) führt [37]. Abbildung 2.3 vermittelt diesen Sachverhalt detaillierter.



Abbildung 2.3: SDA-konzentrationsabhängige Bildung der Clathrasilstrukturen DOH und DDR. Dargestellt sind die größten Käfige der jeweiligen Struktur und die Käfigdichte bezogen auf ein Volumen von 1000 Å<sup>3</sup>.

Der Grund für diese Konzentrationsabhängigkeit lässt sich in der Käfigdichte des SDA beherbergenden Käfigs in der jeweiligen Struktur finden. Je geringer die SDA-Konzentration während der Wachstumsphase der Kristalle ist, umso wahrscheinlicher ist die Bildung von Porosilen mit einer geringeren Käfigdichte bezüglich des SDA enthaltenden Käfigs.

Es gibt eine Reihe von Substanzen, die eine Funktion als Poren- und Lückenfüller ausüben und durch welche die Bildung einer porösen Struktur kinetisch bevorzugt wird. PILLEP, HARTL und BOKELMANN konnten zeigen, dass die Gase Ar, Kr und CO<sub>2</sub> in der strukturierten Synthese von Clathrasilen eine Wirkung als co-SDA bzw. als Hilfgas haben [38-40]. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass eine detaillierte Erörterung verschiedener Keimbildungs- und Kristallisationsmechanismen in Kapitel 2.2 erfolgt.

Werden die Tetraederzentren durch andere tetraedrisch koordinierte Atome ersetzt, die zusätzlich die Ladung der Verbindung verändert, wie es z.B. durch den Einbau von Aluminium geschieht, kann die Struktur eines Porotypen durch kleine Ionen stabilisiert werden. So ist etwa die Synthese zeolithischer Alumosilicate unter Einsatz hoher Konzentrationen an Alkaliionen möglich, die zum Ladungsausgleich in den Käfigen sitzen. Bekannte Verbindungen sind z.B. Zeolith A (LTA), Zeolith X, Y (FAU) oder Hydro-Sodalith (SOD).

### 2.1.1 Das Hydro-Sodalith-System

Die Struktur des Sodaliths besteht aus nur einer einzigen polyedrischen Baueinheit, dem sogenannten Sodalith- oder  $\beta$ -Käfig. Auf den Ecken der kubischen Elementarzelle befindet sich jeweils einer dieser [4<sup>6</sup>6<sup>8</sup>]-Käfige. Durch die Verknüpfung dieser über die Viererringe bildet sich im Zentrum ein weiterer. In Abbildung 2.4 ist ein Ausschnitt aus der Sodalith-Struktur dargestellt.

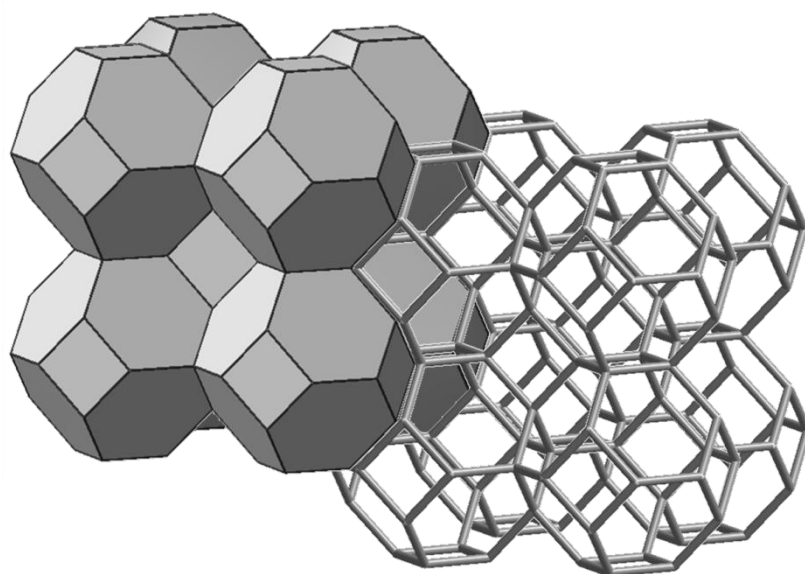
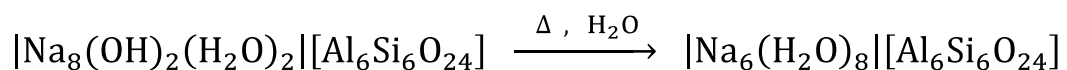


Abbildung 2.4: Ausschnitt aus der Sodalithstruktur.

Werden die Vierer- oder Sechseringe der SOD-Käfige über zusätzliche Sauerstoffbrücken miteinander verbunden, so ergeben sich die dem Sodalith verwandten Strukturen der Molsiebe LTA, FAU und EMT.

Von großem Interesse ist neben dem Strukturellen die hohe Anzahl möglicher Zusammensetzungen sowohl des Wirtgerüsts als auch der Gastsubstanzen.

Im Hydro-Sodalith-System stellt die Hydroxy-Form (basischer Hydro-Sodalith) das primäre Syntheseprodukt dar. Das Al/Si-Verhältnis liegt genau bei eins, wodurch sich die Summenformel  $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  pro Elementarzelle ergibt. Gemäß der LÖWENSTEIN-Regel sind die Aluminium- und Siliciumatome abwechselnd durch Sauerstoffbrücken miteinander verbunden. Im Inneren der  $\beta$ -Käfige befinden sich Wassermoleküle, Natrium und Hydroxidionen. Durch den formellen Austausch von jeweils zwei Natrium- und Hydroxidionen gegen bis zu sechs Wassermoleküle pro Elementarzelle kann der Hydro-Sodalith aus der basischen Hydroxy-Form dargestellt werden:



Die Struktur wird einzig aus kleinen Vierer- und Sechseringen aufgebaut und zählt damit zu den Clathralithen. Wie schon eingangs erwähnt, können die  $\beta$ -Käfige durch zahlreiche Verbindungen besetzt werden und dadurch besondere Eigenschaften erzeugen. Aufgrund des geringen dynamischen Durchmessers der Zugangsfenster und der dadurch stark eingeschränkten Diffusionseigenschaften des Systems ist es allerdings sehr schwierig, Gastsubstanzen aus den Käfigen zu entfernen bzw. in diese zu insertieren. Damit ist ein Einschluss von Gastsubstanzen im Allgemeinen nur während der Synthese des Wirtsystems möglich. Ausnahmen sind lediglich wenige Atome und Moleküle, die einen sehr kleinen kinetischen Durchmesser aufweisen und im Fall einer porösen permeablen Struktur diese über einen Diffusionsvorgang durchdringen können.

In der aktivierten, wasserfreien Form  $|\text{Na}_6|[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$ , die durch Aufheizen erhalten werden kann, ist der Hydro-Sodalith aufgrund seiner stark hydrophilen Eigenschaften bekannt dafür, große Mengen an Wasser zu adsorbieren. Auch als Membranmaterial wird die Verbindung längst untersucht, um Wasser von anderen Substanzen zu separieren [23,41]. In Kapitel 2.5.2 wird auf diese und weitere Trennmöglichkeiten näher eingegangen. Die hohe Polarität eines Molekularsiebs kann allerdings hinderlich für den Fluss und damit für den Gesamtdurchsatz und die Qualität

einer Membran sein, wenn deshalb starke Wechselwirkungen mit den permeierenden Komponenten auftreten. Um den Nachteil solcher Wechselwirkungen zu umgehen, müssen andere Eigenschaften des Wirtsystems bezüglich der Polarität und der damit verbundenen Hydrophilie vorliegen.

### 2.1.2 Silica-Sodalithe

Die aus reinem  $\text{SiO}_2$  bestehenden Porosile besitzen ein ungeladenes Netzwerk, wodurch zum einen Anwendungen im Ionenaustausch entfallen und solche in der Katalyse und Adsorption nur eingeschränkt möglich sind. Zum anderen sind poröse Silica-Verbindungen von großem Interesse für Separationszwecke. Ionische Wechselwirkungen zwischen dem Membranmaterial und den permeierenden Komponenten, wie sie bei aluminosilicatischen Verbindungen vorliegen, treten hier nicht auf.

Der Silica-Sodalith wurde erstmals von BIBBY & DALE mit Ethylenglykol als strukturdirigierender Spezies hergestellt [42]. Seitdem wurden acht weitere organische Moleküle zur Erzeugung der Silica-Sodalith-Struktur entdeckt, die in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind.

Tabelle 2.1: Strukturdirigierende Agenzien zur Darstellung von Silica-Sodalithen.

SDA	Verbindung	Lit.
Ethylenglykol (EG)	EG <sub>2</sub>   [Si <sub>12</sub> O <sub>24</sub> ]-SOD	[42]
1,3,5-Trioxan (TR)	TR <sub>2</sub>   [Si <sub>12</sub> O <sub>24</sub> ]-SOD	[43]
1,3-Dioxolan (DI)	DI <sub>2</sub>   [Si <sub>12</sub> O <sub>24</sub> ]-SOD	[44]
1,3-Dioxan (DO)	DO <sub>2</sub>   [Si <sub>12</sub> O <sub>24</sub> ]-SOD	[45]
1,2-Propandiol (PD)	PD <sub>2</sub>   [Si <sub>12</sub> O <sub>24</sub> ]-SOD	[45]
Ethylendiamin (ED)	ED <sub>2</sub>   [Si <sub>12</sub> O <sub>24</sub> ]-SOD	[46,47]
Ethanolamin (EA)	EA <sub>2</sub>   [Si <sub>12</sub> O <sub>24</sub> ]-SOD	[46,47]
Ethylamin (ET)	ET <sub>2</sub>   [Si <sub>12</sub> O <sub>24</sub> ]-SOD	[48,49]
Pyrrolidin (PY)	PY <sub>2</sub>   [Si <sub>12</sub> O <sub>24</sub> ]-SOD	[48,49]

Nachdem es KEIJSPER et al. gelang, unter Einsatz von 1,3,5-Trioxan einen weiteren Silica-Sodalithen zu synthetisieren [43], wurde von BEHRENS und Mitarbeitern die strukturdirigierende Wirkung von Molekülen untersucht, welche eine analoge strukturelle Konformation zu der des Ethylenglykols aufweisen. Mit Erfolg konnten 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxan, Ethanolamin, Ethylendiamin und 1,2-Propandiol zur Herstellung weiterer fünf Verbindun-

gen aus reinem  $\text{SiO}_2$  eingesetzt werden [44-47]. Eine weitere Verbindung, die nicht so einfach in die Reihe der bisherigen SDAs eingeordnet werden kann, stellt das kleine Molekül Ethylamin dar.

Molekulardynamische Studien haben gezeigt, dass abhängig vom verwendeten SDA unterschiedlich starke Wirt-Gast-Wechselwirkungen auftreten, die überwiegend für die strukturdirigierende Wirkung verantwortlich sind [50]. Die konformative Analogie unter den SDAs besteht darin, dass, falls nicht ohnehin ein Heterocyclus vorliegt (TR, PY), ein Analogon dazu über Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden kann. Im Fall des Ethylamins sollten danach die Wechselwirkungen mit dem Silica-Gerüst aufgrund der Tatsache, dass keine intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen auftreten können, sehr viel schwächer ausfallen. WERTHMANN gelang neben der Synthese eines Silica-Sodaliths mit Pyrrolidin als strukturdirigierendes Agens auch die Synthese des Ethylamin-Silica-Sodaliths. Allerdings wird von eher geringen Ausbeuten mit Verunreinigungen des Clathrasils MTN berichtet, so dass für die röntgenographischen Untersuchungen die Kristalle aus mehreren Ansätzen aussortiert werden mussten [48-49]. WERTHMANN war es auch, der erstmals die vollständige Detemplatisierung und somit der Erhalt eines reinen Silica-Sodaliths gelang [48]. In Kapitel 4.4 wird auf diesen Sachverhalt näher eingegangen. Die mögliche Entfernung des Ethylamins aus den Käfigen des Sodaliths hängt vermutlich unmittelbar mit der geringen Größe des Moleküls und den schwächeren Wirt-Gast-Wechselwirkungen zusammen. Die Tatsache, dass auf diesem Wege ein poröser Silica-Sodalith zugänglich ist, macht das Ethylamin zum bevorzugten strukturdirigierenden Agens für die Herstellung von Silica-Sodalith-Membranen.

## 2.2 Zeolith-Nanokristalle

Die Zerkleinerung vieler Materialien in sehr kleine Nanopartikel (10-1000 nm) führt zu erheblichen Veränderungen der größenabhängigen elektrischen, optischen, magnetischen und chemischen Eigenschaften [42,52-67]. Denkbar sind viele weitere Anwendungsmöglichkeiten, die jedoch nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit sein sollen. Vielmehr soll das Hauptaugenmerk in diesem Kapitel auf die Synthese und Anwendung von Zeolith-Nanopartikeln fallen, die als Keimkristalle zur Präparation von Zeolith-Filmen und Membranen eingesetzt werden können.

Der Entstehungsprozess von Zeolithen ist sehr empfindlich, was die Wahl der Ausgangssubstanzen, die Bedingungen der hydrothermalen Synthese und die Nachbehandlung der Reaktionsprodukte betrifft. Die Herstellung von mikroporösen Nanokristallen in Form stabiler kolloidaler Suspensionen war eine der wichtigsten Entwicklungen in der Zeolith-Forschung in den letzten Jahrzehnten. Unter den mehr als 140 bisher dargestellten konventionellen Molsieben konnten nur einige in nanokristalliner Form mit einer schmalen Teilchengrößenverteilung generiert werden, darunter MFI, MEL, LTA, FAU, LTL und BEA [68-77]. Die Zeolith-Nanokristalle finden Anwendungen in industriellen und medizinischen Bereichen, als Pigmente und Speicher-materialien, für Keramiken, Drug-Delivery-Systeme und in der Katalyse. Besonders großes Anwendungspotential besteht in der Nutzung als Komponenten für funktionelle Schichten, wie z.B. in Filmen mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten für zukünftige Computerchips [78,79] oder in Polymer-Zeolith-Nanocomposit-Membranen zur Trennung von Gasen bzw. zum Einsatz in Brennstoffzellen [80,81]. Weiterhin bietet die Synthese von Zeolith-Nanopartikeln eine Art Modellsystem zur Aufklärung von Keimbildungs- und Kristallisationsmechanismen.

Die Herstellung kolloidaler Zeolith-Suspensionen kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Neben der konventionellen Methode der Hydrothermalsynthese bieten Synthesetechniken, bei denen Mikrowellen eingesetzt werden, eine wichtige Alternative. CHEN et al. berichten von der Synthese templatfreier Zeolith-Nanokristalle durch Mikrowellenbestrahlung in inversen Mikroemulsionen (Wasser in Öl) [82]. Die inverse Mikroemulsion wirkt wie ein raumbegrenzender Nanoreaktor und die Mikrowellen liefern eine schnelle, homogene und eine gegenüber der Öl-Phase bevorzugte Erwärmung der wässrigen Phase, in der die Zeolith-Kristalle entstehen. Es konnte gezeigt werden, dass auf diese Weise die Herstellung von templatfreien LTA-Nanopartikeln mit einer Teilchengröße von 40-80 nm möglich ist.

MOTUZAS et al. haben sich einer mehrstufigen Mirowellen-assistierten Hydrothermalsynthese-Technik (MAHS) bedient, um Silicalit-1-Nanopartikel zu generieren [83]. Durch Variation der Mikrowellenleistung, Temperatur und Dauer konnten homogene Suspensionen von Nanokristalliten mit einer definierten Größe im Bereich von 50–60 nm beobachtet werden. Die Temperaturen und Syntheszeiten des ersten bzw. zweiten Kristallisationsschrittes hatten einen erheblichen Einfluss auf die Ausbeute, die Partikelgröße und -aggregation. Durch dieses Prinzip der mehrstufigen MAHS ist es ebenfalls möglich Zeolith-Membranen zu erzeugen (siehe Kap. 2.5.1).

Für die Beschreibung der Keimbildung und des Kristallwachstums von Zeolithen gibt es heute zwei wesentliche Ansätze. Auf der einen Seite findet sich die OSTWALD-Reifung, in der aus übersättigter Lösung entstandene Kristallkeime durch Abscheidung von monomeren und oligomeren Spezies zu Kolloidkristallen wachsen. Mit zunehmender Größe der Partikel erfolgt eine Stabilisierung derselben. Die sich daraus ergebende Konsequenz ist das fortwährende Wachstum der stabileren unter Auflösung der instabileren Partikel. Der andere Kristallisationsmechanismus beruht auf der Annahme der Bildung von Aggregaten, mit der besonders gut das Auftreten von polykristallinen Mosaikkristallen und den sogenannten Mesokristallen erklärt werden kann. Dabei treten während des gesamten Kristallisationsprozesses unterschiedlichste Strukturgebilde in Erscheinung, angefangen von molekularen Vorstufen bis hin zu hochkristallinen Endprodukten [84,85]. Zum Mechanismus der Kristallkeimbildung wird von der Existenz von Vorstrukturen im Synthesegel ausgegangen, die zu schicht-, ketten- oder ringartigen Strukturen kondensieren und sich anschließend als größere Baueinheiten zu einer Gerüstverbindung vereinigen. Die Art der Vorstrukturen wird dabei maßgeblich von der Synthesevariante bestimmt [86].

Ein Lösungsphasenmechanismus für siliciumarme Zeolithe wurde in den Arbeiten von FLANIGEN postuliert [87]. Demnach werden Vierer- oder Sechsering-Vorstrukturen durch Alkaliionen in der Lösung stabilisiert. Der Übergang zu einem Gelphasenmechanismus erfolgt für höhere Si/Al-Verhältnisse in Gegenwart von organischen Basen. Andere Theorien beruhen auf der Existenz von so genannten „Nanoblocks“ oder anderen kleinen silicatischen Baueinheiten, die in organische Moleküle enthaltenden Reaktandenlösungen durch Kondensationsprozesse entstehen [88].

Zur genauen Untersuchung von Kristallisationsvorgängen eignet sich besonders gut das Silicalit-1-System (MFI) unter Einsatz des strukturgebenden Tetrapropylammoniumkations (TPA), da die Keimbildung

und das Kristallwachstum aus einer klaren Precursorlösung erfolgen kann und da in der Regel keine Konkurrenzphasen auftreten. In den klaren TPA-Silica-Lösungen für die Silicalit-1-Synthese kommt es durch die Präsenz von nanopartikulären Vorstufen in der Größenordnung von 3–5 nm spontan zur Bildung von Kristallkeimen [84,89-94], die aus einem silicareichen Kern und einer TPA-reichen Schale bestehen [95]. Das darauffolgende Kristallwachstum kann theoretisch über mehrere Wege erfolgen, wobei aber eine Selbstorganisation der Vorstufen-Nanopartikel, wie sie von KIRSCHHOCK et al. vorgeschlagen wird [96], ausgeschlossen werden kann, da die beobachtete Induktionsdauer beim Kristallwachstum im Gegensatz zur Kinetik eines solchen Prozesses steht [84]. Vielmehr verläuft die Bildung ausgeprägter Kristalle über eine Kombination von Aggregation und OSTWALD-Reifung in verschiedenen Wachstumsstadien, wie es durch ausführliche Untersuchungen mittels Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS), Cryo- und Hochauflösungstransmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) von TPA-Silica-Lösungen bei Raumtemperatur gezeigt werden konnte [84,94]. Nach einem von DAVIS und LOBO postulierten lösungsvermittelten Transportmechanismus erfolgen diese Schritte in Lösungen diffusionskontrolliert durch Kondensationsreaktionen der Reaktandenbausteine [97]. Bei ZSM-35 (FER) und ZSM-5 (MFI) lässt sich hingegen ein Festphasen-Umwandlungsmechanismus vermuten, bei dem durch die Reorganisation innerhalb des festen amorphen Hydrogels die kristalline Porotypstruktur entsteht. Die Bildung wachstumsfähiger Kristallkeime und das weitere Wachstum können bei Zeolithen mit Pentasileinheiten (ZSM-5, ZSM-11) zum Beispiel schwingungsspektroskopisch an der Zunahme der typischen Doppelfünfferringschwingung bei einer Wellenzahl von  $550\text{ cm}^{-1}$  verfolgt werden [86].

Nach KOLTHOFF et al. erfolgt schließlich die Ausbildung äußerlich perfekter Silicalit-1-Kristalle nach einem zur OSTWALD-Reifung ähnlichen Mechanismus [98-105]. Anstelle der Auflösung instabilerer Partikel kommt es durch einen Massetransport zwischen unterschiedlich stabilen benachbarten Kristallflächen zur Ausbildung großer prismenartiger Kristalle. Durch diesen Auflösungs- und Rekristallisationsprozess werden die Zahl der Kristalldefekte und die Gesamtoberfläche reduziert, wobei jedoch gleichzeitig die Partikelgröße erhalten bleibt.

Zum Kristallwachstum und der damit verbundenen Rolle des strukturdirigierenden Agenzes geben GIES et al. am Beispiel des Clathrasils Dodecasil-1H (DOH) eine Beschreibung eines möglichen Mechanismus [37]. Dabei erfolgt die Adsorption der hydrophoben Adamantylreste des



1-Aminoadamantans an hydrophoben Halbkäfigen, die sich an der Oberfläche eines wachsenden Kristallits befinden. Gleichzeitig orientieren sich die Aminogruppen auf eine Weise, dass sie mit den Silanolgruppen auf der Kristalloberfläche wechselwirken können. Weitere Silicatanionen können somit in Wechselwirkung mit den Amino- und Silanolfunktionen treten, wodurch eine Kondensation und der Einschluss des SDA in einen Käfig erfolgen können. Nach diesem Mechanismus zur Bildung von Clathratypen könnte das Kristallwachstum der Sodalithe so erfolgen wie in Abbildung 2.5 dargestellt.

Bezüglich des Auftretens verschiedener Phasen in einem Synthesystem, insbesondere bei höheren, für Hydrothermalprozesse typischen Temperaturen, können experimentelle Beobachtungen belegen, dass die Kristallisationsvorgänge bei Porolithen und Porosilen allgemein der *OSTWALDschen Stufenregel der sukzessiven Phasentransformationen* gehorchen [106]. Diese Regel besagt, dass die zuerst gebildete kristalline Phase mit zunehmender Synthesedauer zu einer thermodynamisch stabileren zweiten Phase umgesetzt wird. Diese wird dann in eine thermodynamisch noch stabilere dritte Phase transformiert. Der Prozess vollzieht sich so Stufe für Stufe, bis die letzte, thermodynamisch stabilste Modifikation, beim Siliciumdioxid  $\alpha$ -Quarz, auskristallisiert. Bei dem gesamten Kristallisationsprozess handelt es sich demnach um einen kinetisch kontrollierten Vorgang, durch den thermodynamisch metastabile Phasen gebildet werden.

Letztlich ist der Mechanismus der Kristallbildung von Zeosilen noch nicht verstanden. Zahlreiche unterschiedliche Wechselwirkungen einzelner Teilchen und Teilchengebilde sowie die stark unterschiedlichen Synthesebedingungen, die für die verschieden strukturierten Materialien gewählt werden können, machen die Aufstellung eines allgemein gültigen Mechanismus nahezu unmöglich.

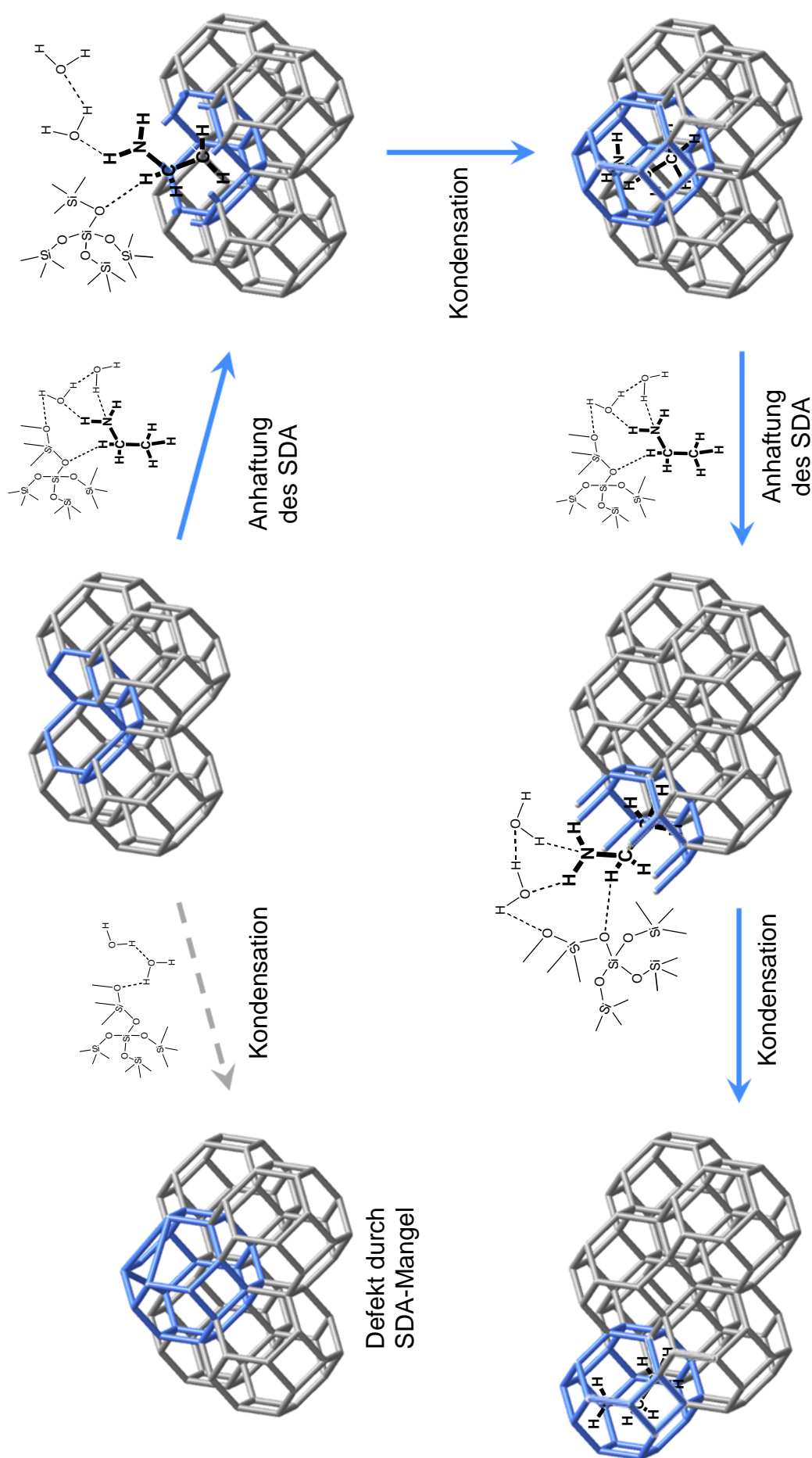


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Kristallwachstums von Clathrasilen von Ethylamin-Silica-Sodaliths in Abhängigkeit von der SDA-Konzentration. Das Kristallwachstum erfolgt durch Anhaftung des strukturdirektierenden Agens an Halbkäfigen und anschließender Kondensation der aktiven Silica-Spezies (nach GIES [37]). Eine geringe SDA-Konzentration kann zur Ausbildung von Defekten im  $\text{SiO}_2$ -Gerüst oder zum Abbruch des Wachstums führen (gestrichelter Pfeil).

## 2.3 Sorption von Wasserstoff

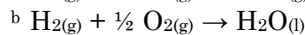
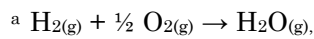
Obwohl eine genaue Vorhersage zum Beginn einer Erdölknappheit nicht zu machen ist — gelegentlich werden neue Ressourcen entdeckt und erschlossen — wird es doch unweigerlich dazu kommen. Alternative Energiequellen beschränken sich derzeit auf Kernspaltung und -fusion (Nuklearenergie), Biomasse, Erdwärme, Wind-, Wasser- und Solarenergie. Die Nachteile der Energiegewinnung durch Kernkraft liegen zum einen in der aufwändigen und gefährlichen Beschaffung von Uran aus Minen. Das Anfallen großer Mengen an radioaktivem Müll und die damit verbundene Lagerung dieser Stoffe sind längst zu einem der größten Probleme für Umwelt und Politik geworden. Nachwachsende Rohstoffe (Biomasse) werden nicht ausreichen, um den weltweiten Energiebedarf zu decken. Allein der Platzbedarf für den Anbau zum Erdölverbrauch äquivalenter Naturprodukte übersteigt die gesamte auf der Erde verfügbare Landfläche. Hinzu kommt nicht nur die Einschränkung durch den Lebensmittelbedarf von Mensch und Tier. Auch die bei der Verbrennung der gewonnenen Kohlenwasserstoffe auftretenden Treibhausgase sind ein Nachteil, wo doch die Klimaerwärmung durch die Reduzierung umweltschädlicher Emissionen in Griff zu bekommen sein soll. Die Nutzung von Erdwärme, Wind und Wasser ist nicht überall auf der Welt möglich, sondern nur für spezielle Orte interessant, an denen etwa ein konstanter starker Wind, Wasserfälle oder Wellenerzeugung vorhanden sind. Die fehlende Konstanz dieser Energiequellen bildet dabei den Hauptnachteil. Das mit Abstand größte Potential, die Energieprobleme der Zukunft zu lösen, bietet die Solarenergie. Große sonnige Wüstengebiete, wie z.B. die Sahara, bieten aufgrund der Unbewohnbarkeit genügend Platz für Solarzellen. Nach dem derzeitigen Stand der Technik ist diese Methode allerdings gegenüber fossilen Energieträgern viel zu ineffizient. Dabei spielen die hohen Produktionskosten und die noch unzureichenden Wirkungsgrade die wichtigsten Rollen.

Da die Energie in Form von Elektrizität nicht direkt nach der Produktion vollständig verbraucht werden kann, muss sie folglich gespeichert werden. Wasserstoff besitzt die höchste Energiedichte pro Masse und ist daher ein effizienterer Energiespeicher als Batterien oder Akkumulatoren. Als Treibstoff für Brennstoffzellen erlaubt er nicht nur die gewünschte Strom- bzw. Wärmerückgewinnung, sondern löst gleichzeitig eine weitere schwierige Aufgabe — die Reduzierung umweltschädlicher Emissionen. Durch die saubere Verbrennungstechnologie entsteht nur Wasserdampf als Abgas. Aus diesem Grund wird jetzt schon intensiv daran gearbeitet, herkömmliche Verbrennungsmotoren durch die Brennstoffzellentechnologie zu ersetzen. Den

größten Widerstand zum Einzug von Brennstoffzellen in die Automobilindustrie bzw. zur Erzeugung von Strom und Wärme für Haushalte und andere Anwendungen bietet jedoch die derzeitige unzureichende Effizienz der oben erwähnten Energieerzeugungstechniken selbst, an die die Verfügbarkeit von Wasserstoff gekoppelt ist. Sollte es jedoch eines Tages gelingen, eine effiziente Wasserstoffgewinnung zu ermöglichen, dann muss dieser Brennstoff zum einen speicherbar, zum anderen transportabel gemacht werden können. Die physikalischen Eigenschaften molekularen Wasserstoffs sind in Tabelle 2.2 angegeben.

Tabelle 2.2: Physikalische Eigenschaften von molekularem Wasserstoff.

Siedepunkt ( $T_s$ )	20.268 K
Schmelzpunkt ( $T_{sm}$ )	14.025 K
Dichte	0.090 kg/m <sup>3</sup> (273 K)
	70.8 kg/m <sup>3</sup> ( $T_s$ )
	70.6 kg/m <sup>3</sup> ( $T_{sm}$ )
Entzündbarkeitsgrenzen	4.65-93.9 %
Explosionsgrenzen	4-74.5 %
Molekulargewicht	2.0158 g/mol
Verbrennungsenergie	241 <sup>a</sup> -285 <sup>b</sup> kJ/mol



Aus den physikalischen Eigenschaften des molekularen Wasserstoffs ist ersichtlich, dass eine Speicherung als Flüssigkeit oder Feststoff aus energetischer Sicht sehr unvorteilhaft ist. Das Abkühlen auf solche niedrigen Temperaturen kostet allein schon soviel Energie, dass dieser Typ der Speicherung viel zu teuer ist.

Für die kommerzielle Anwendung in einem Fahrzeug, sollte laut Richtlinien des United States Department of Energy (DOE) [107] bzw. der Europäischen Union [108] ein Wasserstofftank eine ausreichende Menge an Wasserstoff mit akzeptablen Volumen- und Gewichtsverhältnissen von ca. 6.5 Gew.-% bzw. 62 kg / m<sup>3</sup> speichern können. Zusätzlich sollte gewährleistet sein, dass sich der Tank innerhalb von wenigen Minuten befüllen lässt. Nach über dreißig Jahren Forschung auf dem Gebiet der Wasserstoffspeicherung gibt es immer noch keine Methode, die diese strengen Richtlinien erfüllt. Dabei sind die Aufnahme- und die volumetrische und gravimetrische Speicherkapazität nicht die einzigen Kriterien, die entscheidend sind. Neben einer hohen Verlässlichkeit und Verfügbarkeit eines bestimmten Materials spielen auch die Sicherheit und die Kosten sehr wichtige Rollen.

Neben den bekannten physikalischen Methoden, der Verflüssigung von Wasserstoff und der Speicherung unter sehr hohen Drücken, wird ein erheblicher Aufwand betrieben, um auf chemischem Wege effizientere Speichermöglichkeiten zu entwickeln. Verglichen mit Metallhydriden [109-111], Kohlenstoffverbindungen (insbesondere Aktivkohle) und Metal Organic Frameworks (MOFs) oder ähnlicher metallorganischer Verbindungen [109,112-115] sowie Clathrathydraten [116], bilden engporige Porotypen aufgrund komfortablerer Bedingungen eine gute Alternative, um Wasserstoff zu speichern. Die Speicherkapazitäten der einzelnen Methoden bzw. Stoffgruppen sowie weitere Parameter sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung (nach [117], erweitert).

<b>Methode</b>	<b>Gewichtskapazität / Gew.-%</b>	<b>Volumenkapazität / kg m<sup>-3</sup></b>	<b>Kosten / \$ kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub><sup>-1</sup></b>	<b>Nachfüllzeit</b>	<b>Sicherheit</b>	<b>Lit.</b>
Verflüssigung	16	36	72	5 min	— —	[107]
Kompression	13.5	21	81–160	< 3 min	— —	[107]
Metallhydride	3.4	40	221	20-60 min	+ +	[107]
Komplexe Metallhydride	7.6–18 <sup>a,b</sup>	150 <sup>a,b</sup>	unbekannt	unbekannt	+ +	[118-130]
Kohlenstoffe	2–5 <sup>a</sup>	34–67 <sup>a</sup>	191–397	unbekannt	+	[107,112]
MOFs	4.5 <sup>a,c</sup> –7.5 <sup>a,d</sup>	27 <sup>a,c</sup> –32 <sup>a,d</sup>	unbekannt	unbekannt	+	[113,115]
Zeolithe	1.28 <sup>a,e</sup>	7	unbekannt	unbekannt	+ +	[147]
Glas (Mikrokugeln)	4.3	13	unbekannt	Austausch-Kassette <sup>f</sup>	—	[107]
Wasserclathrate	5.0 <sup>a,g</sup>	46 <sup>a,g</sup>	unbekannt	Austausch-Kassette <sup>f</sup>	—	[116]
Molekülverbindungen	8.9–19.6 <sup>a,h</sup>	—	unbekannt	nicht reversibel	+ + <sup>i</sup>	[118,131]
Richtlinie <sup>k</sup>	> 6.5	> 62	< 133	< 2 min	+ +	[107]

<sup>a</sup> enthält nicht den Tank und zusätzliche Ausstattung

<sup>b</sup> MgH<sub>2</sub>: 7.6 Gew.-%, 150 kg/m<sup>3</sup>, LiBH<sub>4</sub>: 18 Gew.-% bei Raumtemperatur, geringe Dynamik bei H<sub>2</sub>-Abgabe (hohe Temperaturen erforderlich)

<sup>c</sup> MOF-5, Maximalwerte für H<sub>2</sub>-Adsorption bei 78 K und 20 bar

<sup>d</sup> MOF-177, Maximalwerte für H<sub>2</sub>-Adsorption bei 78 K und 70 bar

<sup>e</sup> H-SSZ-13 (CHA), Maximalwerte für H<sub>2</sub>-Adsorption bei 77 K und 0.92 bar

<sup>f</sup> der gesamte Tankinhalt wird durch einen neuen ausgetauscht

<sup>g</sup> Werte beziehen sich auf rein binäre Feststoffe bei ~2000 bar und 250 K

<sup>h</sup> Aminoboran: 19.6 Gew.-%, Ammoniak: 15.1 Gew.-%, Methylcyclohexan: 13.2 Gew.-%, Methanol: 8.9 Gew.-%, allerdings nicht reversibel, daher keine wirkliche Speicherfunktion

<sup>i</sup> geringer, wenn krebserregende Verbindungen wie Benzol eingesetzt werden

<sup>k</sup> Werte basieren auf den DOE-Richtlinien für 2010, die Ziele für 2015 sind 9 Gew.-%, 81 kg/m<sup>3</sup> bzw. 67 \$/kg H<sub>2</sub>

Der Blick auf die Tabelle zeigt einige vielversprechende Methoden bzw. Materialien zur Wasserstoffspeicherung. Allerdings tauchen die Probleme oft an anderen Stellen auf. Bei den komplexen Metallhydriden liegen die Aufnahmekapazitäten mit bis zu 18 Gew.-% für  $\text{LiBH}_4$  sehr hoch und erfüllen die DOE-Richtlinien allemal. Allerdings liegt hier das Problem in der geringen Dynamik der  $\text{H}_2$ -Abgabe. Es sind Temperaturen von 623-873 K erforderlich und die Reversibilität ist nicht bei allen Systemen ohne Kapazitätsverluste gegeben [118-130]. Durch Dotierung mit  $\text{TiO}_2$  kann die Desorptionstemperatur allerdings auf 543-573 K heruntergebracht werden [133-135]. Weitere Untersuchungen auch bezüglich der Langzeitreversibilität müssen erst erfolgen, bevor eine Aussage zum Potential dieser Materialien als Wasserstoffspeicher gemacht werden können.

Die Metal Organic Frameworks (MOFs) sowie auch verschiedene Molekülverbindungen zeigen hohe Speicherkapazitäten. Bei den MOFs wird der Rekordwert von 7.5 Gew.-% an MOF-177 jedoch nur bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs erreicht [115]. Solche Bedingungen sind in Fahrzeugen nur schwer zu realisieren und aus energetischer Sicht uneffektiv. Die molekularen Substanzen mit Kapazitäten bis zu 20 Gew.-% haben den großen Nachteil, dass sie nicht mit Wasserstoff beladen werden können, sondern kovalente Bindungen eingehen und zur Freisetzung des Brennstoffs zersetzt werden müssen. Die Produktion solcher Verbindungen ist nicht nur sehr teuer, sondern kann in den erforderlichen Mengen überhaupt nicht realisiert werden. Zudem treten bei der Verbrennung wieder umweltschädliche Kohlenstoff- und Stickoxide auf [118].

Es konnte gezeigt werden, dass neben einigen anderen untersuchten Zeolithen, wie LTA [136-140], FAU [137,141-143], MFI [144-145], CHA [146-147], MOR [144-145] und RHO [137,148], Materialien mit der Struktur des Sodaliths die Fähigkeit besitzen, Wasserstoff zu speichern, da Veränderungen von Temperatur und Druck einen erheblichen Einfluss auf den effektiven Durchmesser der Sechseringfenster haben. Bei hohen Temperaturen und Drücken kann Wasserstoff in die Netzwerkstruktur eindringen und durch Abkühlen auf Raumtemperatur in den  $\beta$ -Käfigen eingeschlossen werden. Die Freisetzung des Gases erfolgt wiederum durch das Erwärmen des Materials [137]. WEITKAMP et al. haben die  $\text{H}_2$ -Aufnahme an Na-AlSi(3:3)-SOD, AlP(3:3)-SOD und Silica-Sodalithen bei 100 bar und 573 K untersucht, wobei die aus reinem  $\text{SiO}_2$  bestehenden Verbindungen mit Ethylenglycol oder 1,3,5-Trioxan als strukturdirigierende Agenzien hergestellt und anschließend

bei 823 K für 16 Stunden calciniert wurden [137,149]. In Tabelle 2.4 sind die H<sub>2</sub>-Aufnahmekapazitäten einiger zeolithischer Verbindungen (die meisten bei 77 K) zusammengefasst.

Tabelle 2.4: H<sub>2</sub>-Aufnahmekapazitäten zeolithischer Verbindungen bei 77 K oder bei der angegebenen Temperatur (sortiert nach Gewichtskapazität).

Material		<i>p</i> / bar	Kapazität / Gew.-%	Lit.
NaY	FAU	15.00	1.81	[150]
NaX	FAU	15.00	1.79	[150]
MgY	FAU	15.00	1.74	[150]
MgX	FAU	15.00	1.61	[150]
NaA	LTA	15.00	1.54	[150]
CdX	FAU	15.00	1.42	[150]
H-SSZ-13	CHA	0.92	1.28	[147]
NaA	LTA	1.05	1.24	[136]
NaX (Si/Al= 1.05)	FAU	0.61	1.22	[141]
H-Chabazit (Si/Al = 2.125)	CHA	0.92	1.10	[147]
H-SAPO-34	CHA	0.92	1.09	[147]
NaX (Si/Al = 1.4)	FAU	0.55	0.79	[141]
Silicalit-1	MFI	0.92	0.73	[147]
H-ZSM-5 (Si/Al = 16)	MFI	0.66	0.72	[145]
H-ZSM-5 (Si/Al = 40)	MFI	0.92	0.71	[147]
H-MOR (Si/Al = 7.0)	MOR	0.66	0.6	[145]
Ferrierit	FER	1.00	0.58	[151]
H-Y (Si/Al = 2.7)	FAU	0.95	0.56	[145]
Zeolith L	LTL	1.00	0.53	[151]
NaY (Si/Al = 2.4)	FAU	0.57	0.37	[141]
NaA	LTA	0.80	1.84 <sup>a</sup>	[136]
NaA	LTA	700	1.41 <sup>b</sup>	[138]
Na-SOD (Si/Al = 1)	SOD	100	0.26 <sup>c</sup>	[149]
Si-SOD	SOD	100	0.15 <sup>c</sup>	[149]
AlPO <sub>4</sub> -20	SOD	100	0.38 <sup>c</sup>	[149]
Na-SOD (Si/Al = 1)	SOD	100	0.10 <sup>c,d</sup>	[117,152]
Si-SOD	SOD	100	0.08 <sup>c,d</sup>	[117,152]
AlPO <sub>4</sub> -20	SOD	100	0.14 <sup>c,d</sup>	[117,152]

<sup>a</sup> bei 40 K

<sup>b</sup> bei 293 K

<sup>c</sup> bei 573 K

<sup>d</sup> berechnete Werte

Der Hydroxy-Sodalith mit einem Si/Al-Verhältnis von eins fällt in großen Mengen als Nebenprodukt beim Bayer-Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxid aus Bauxit an. In der sogenannten Bayer-Flüssigkeit liegen

neben den gelösten Aluminaten hohe Konzentrationen an Silica als Verunreinigung vor. Um das Silica zu entfernen, wird die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit entkieselt, wobei es zur Ausfällung von Sodalith kommt [153]. Als in großen Mengen anfallendes Nebenprodukt eines großtechnischen Prozesses würde Sodalith bei einer akzeptablen Speicherkapazität in der Herstellung gegenüber anderen Materialien zur  $H_2$ -Speicherung konkurrenzlos günstig bleiben. Die bisher beobachteten, gegenüber den MOFs und komplexen Metallhydriden sehr geringen, adsorbierten Mengen stehen dem allerdings entgegen.





Teilchen, die größer als 100 nm sind, können durch Mikro- oder Ultrafiltration getrennt werden. Weitaus kleinere Partikel sind mittels Nanofiltration, Umkehrosmose oder verschiedener Dialysemethoden trennbar. Membranverfahren zur Trennung wässrig-organischer oder rein organischer Flüssigkeitsgemische bezeichnet man als Pervaporation [156]. Die permeierenden Komponenten durchlaufen einen Phasenübergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand, wobei die erforderliche Verdampfungsenthalpie dem zu trennenden Fluid (Feed) entzogen wird, das sich entsprechend abkühlt. Mit sinkender Temperatur nimmt jedoch auch die Trennleistung ab. Neben der Aufheizung des Feeds ist der Einsatz von Kältemaschinen zur Kondensation des Permeats (durch Membran diffundierende Komponente) erforderlich. Die kostenintensive Pervaporation rentiert sich somit nur durch die Kombination mit anderen Prozessschritten (Destillation, Reaktion). Die treibende Kraft für den Stofftransport wird durch ein an der Permeatseite angelegtes Vakuum erreicht. Wenn ein bei Prozessbedingungen zu trennendes Gasgemisch vorliegt, bietet die Dampfpermeation eine vorteilhafte Alternative zur Pervaporation, da der Phasenübergang und die damit verbundene Aufheizung des Feeds entfallen. Werden Membranen zur Trennung von Gasgemischen eingesetzt, verwendet man das Prinzip der Gaspermeation. Die Triebkraft ist auch hier eine Partialdruckdifferenz zwischen der Feed- und der Permeatseite. In Abbildung 2.6 ist die Anordnung eines Membranmoduls schematisch dargestellt.

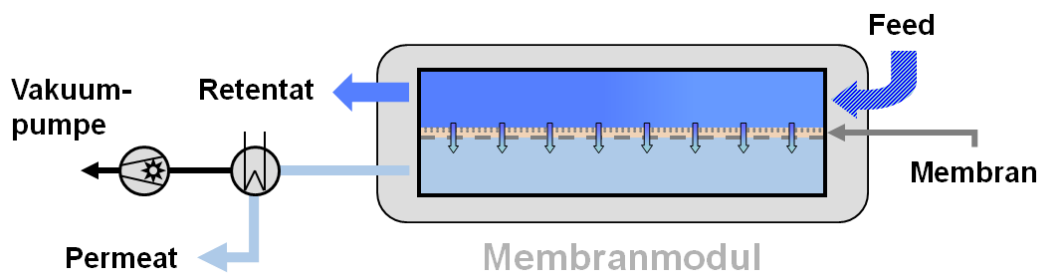


Abbildung 2.6: Anordnung eines Membranmoduls mit Pumpe zur Triebkrafterzeugung. Oben wird das Gasgemisch eingespeist. Durch einen Unterdruck auf der Permeatseite wird eine Partialdruckdifferenz aufgebaut.

Solche kontinuierlich durchströmten Module besitzen mindestens einen Eingang für das zu trennende Gemisch und zwei Ausgänge — jeweils einen für das Permeat und das Retentat oder Konzentrat, wie die zurückgehaltene Komponente auch genannt wird. Die Partialdruckdifferenz wird durch eine

Druckverminderung auf Seite des Permeats aufgebaut, wobei es im Falle einer bei Umgebungsbedingungen flüssigen permeablen Komponente zum Verdampfen derselben kommt (Dampfpermeation). Eine andere Möglichkeit zur Erzeugung der Triebkraft ist die Druckerhöhung auf der Feed-Seite, die durch eine Verdichtung des Gasgemisches erreicht wird.

Die Vorteile der Membrantechnik zur Trennung von Gasgemischen gegenüber klassischen Verfahren wie Rektifikation oder der Adsorption an Aktivkohle oder Zeolithen liegen im geringen Platzbedarf und in den niedrigen Energiekosten einer Membrananlage. Neben dem Membranmodul an sich sind nur wenige zusätzliche Apparate wie Verdichter oder Pumpe zur Triebkrafterzeugung, Trockner und Filter zur Gasvorbehandlung und Temperaturregler erforderlich. Die ausschlaggebenden Faktoren aber, durch welche die Membrantechnologie gegenüber herkömmlichen Methoden konkurrenzfähig und überhaupt wirtschaftlich ist, bestehen in der hohen Selektivität von Membranen und in der Leistungsfähigkeit, die sich im Permeatfluss unter bestimmten Betriebsbedingungen ausdrückt. Die Selektivität einer Membran ist dabei allerdings wichtiger als der Fluss. Eine verminderte Leistung kann leicht durch eine größere Membranfläche kompensiert werden, während eine geringe Selektivität unweigerlich zu mehrstufigen Prozessen führt. Dadurch würde jedoch wiederum die Konkurrenzfähigkeit zu anderen Methoden gefährdet werden.

Die charakteristischen Merkmale einer Membran, der Fluss und die Selektivität, können durch Permeationsmessungen ermittelt werden. Im Folgenden wird detaillierter auf die physikalisch-chemischen Grundlagen eingegangen, wobei im Vordergrund die Gas- bzw. Dampfpermeation an porösen Materialien steht.

Der Gesamtfluss  $J_{\text{ges}}$  ist die Summe aller auf eine Fläche bezogenen Partialstoffströme  $J_i$  und hat die Dimension Masse pro Fläche und Zeit. Die Selektivität  $S$  enthält Informationen über die Zusammensetzung von Produkt (P) und Feed (F) und wird über Mol- (2.1) oder Massenanteile (2.2) definiert:

$$S_{ij}|_x = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (2.1)$$

$$S_{ij}|_w = \frac{w_{iP}/w_{jP}}{w_{iF}/w_{jF}} \quad (2.2)$$

$S$ : Selektivität

$x, y$ : Molanteile

$w$ : Massenanteile

Bei porösen anorganischen Materialien mit Porendurchmessern von 1–20 nm und einer breiten Porengrößenverteilung können gleichzeitig verschiedene Transportmechanismen auftreten. Während der durch auf die Porenwand treffende Gasteilchen dominierende KNUDSEN-Effekt bei sehr kleinen Poren vorherrscht, liegt bei größeren Poren eine laminare, viskose Strömung vor. Nimmt man eine glatte Porenoberfläche an, gilt im sogenannten KNUDSEN-Bereich (KNUDSEN-Zahl,  $Kn \gg 1$ ) für den spezifischen Molfluss der Komponente  $i$  mit der Porosität  $\varepsilon$ , der Tortuosität  $\tau$ , dem Porendurchmesser  $d_{\text{Pore}}$ , der allgemeinen Gaskonstante  $R$  und der Dicke  $\delta$  der aktiven Membranschicht:

$$J_i = \frac{4\varepsilon d_{\text{Pore}}}{3\tau\sqrt{2\pi RTM_i}} \cdot \frac{\Delta p_i}{\delta} \quad (2.3)$$

Gleichung (2.3) besagt, dass der Molfluss jeder Komponente  $i$  proportional zur Partialdruckdifferenz  $\Delta p_i$  und umgekehrt proportional zur Wurzel der Molmasse  $M_i$  ist. Es tritt also gegenüber der freien Diffusion eine schwache Molmassenselektivität auf, wobei die Triebkraft des Prozesses in der Partialdruckdifferenz zu finden ist.

Für ein binäres Gemisch ergibt sich daher durch die Gleichungen (2.1) und (2.3) für den idealen Trennfaktor  $\alpha$  mit  $p_{\text{Pi},j} \rightarrow 0$ :

$$\alpha_{ij} = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}} \quad (2.4)$$

Membranen, in denen der Teilchentransport durch KNUDSEN-Diffusion stattfindet, sind aufgrund der nur sehr geringen erreichbaren Selektivitäten für technische Anwendungen unbedeutend. Mit steigender Druckdifferenz nimmt die laminare, viskose Strömung zu, wodurch die Selektivität weiter abnimmt.

Der Stofftransport in mikroporösen Membranen, deren Poren kleinere Abmessungen aufweisen als die von KNUDSEN-Membranen, ist auf den Molsiebeffekt zurückzuführen. Um jedoch sehr hohe Selektivitäten erreichen zu können, dürfen die Membranen nur wenige Defekte aufweisen. Bei den anorganischen Werkstoffen besitzen Zeolith-Membranen im Vergleich zu mikroporösen amorphen Schichten einen entscheidenden Vorteil durch ihre sehr enge Porenverteilung. Ein idealer Zeolith-Film dürfte durch den totalen Molsiebeffekt eine unendlich hohe Selektivität besitzen. Ideale mikroporöse Filme sind in der Realität allerdings nicht zu erreichen. An den Korngrenzen

treten häufig Defekte in der Dimension von Mesoporen ( $2 < d_{\text{Pore}} < 50 \text{ nm}$ ) auf, in denen wiederum die oben genannte KNUDSEN-Diffusion vorherrscht.

Um die ablaufenden Transportvorgänge in porösen und mikroporösen Materialien umfassender beschreiben zu können, reicht die einfache Unterteilung anhand des Porendurchmessers jedoch nicht aus. Vielmehr muss zusätzlich die Charakteristik und Dimension der transportierten Spezies berücksichtigt werden.

Sofern die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Teilchen kleiner ist als der Porendurchmesser, dominieren die Wechselwirkungen zwischen den Atomen oder Molekülen und das Fluid kann als Kontinuum angesehen werden. In diesem Bereich der molekularen Diffusion oder Kontinuumsströmung gilt für die KNUDSEN-Zahl:

$$Kn = \lambda/d_{\text{Pore}} \ll 1 \quad (2.5)$$

Zusätzlich bleibt unter Vernachlässigung von Wandstößen der Gesamtimpuls aller Teilchen erhalten, wodurch  $\Delta p = 0$  ist. Bei der molekularen Diffusion kann der Stofftransport über das 1. FICKsche Gesetz beschrieben werden, in dem der Fluss der Komponente  $i$  aus dem Produkt des negativen Konzentrationsgradienten und dem Diffusionskoeffizienten  $D_i$  gebildet wird:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (2.6)$$

Die KNUDSEN-Diffusion erfolgt, wie oben bereits erwähnt, bei kleineren Poren, welche einen Durchmesser aufweisen, der sich entweder in der Dimension der freien Weglänge zwischen zwei Stößen befindet oder noch kleiner ist. Dominierend treten nun Stöße zwischen den Teilchen und der Porenwand auf, so dass die Moleküle oder Atome gemäß ihrer individuellen thermischen Beweglichkeit unabhängig voneinander durch die Poren diffundieren. Die mittlere freie Weglänge ergibt sich zu:

$$\lambda = \frac{16\eta}{5\pi p_m} \sqrt{\frac{\pi RT}{2M}} \quad (2.7)$$

Dabei gehen stoffspezifische Daten wie die Molmasse  $M$  und die dynamische Viskosität  $\eta$  mit ein. Der mittlere Druck  $p_m$  ist der Mittelwert zwischen den Drücken von Feed und Permeat:

$$p_m = \frac{p_F + p_P}{2} \quad (2.8)$$

Für die Strömung durch Fehlstellen in der aktiven Membranschicht bzw. für die Strömung durch die ungleichmäßigen Meso- und Makroporen eines porösen Trägermaterials wird der viskose Fluss betrachtet. Für diese Betrachtung kann das HAGEN-POISEULLESche Gesetz herangezogen werden:

$$J_i = \frac{\varepsilon}{32\eta\tau} \cdot \frac{d_{\text{Pore}}^2 p_m}{RT} \cdot \frac{\Delta p_i}{\delta} \quad (2.9)$$

Neben der Porosität  $\varepsilon$ , der Tortuosität  $\tau$  und der Dicke  $\delta$  spielt die Viskosität des kompressiblen Fluids  $\eta$  eine Rolle. Da die Porengrößenverteilung in solchen Materialien recht breit ist, treten die unterschiedlichen, von der Porengröße abhängigen Transportmechanismen je nach mittlerem Druck auf und bilden den Gesamtfluss. Abbildung 2.7 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Bei Poren bis zu einer Größe von 10 nm dominiert die KNUDSEN-Diffusion, während bei größeren Porendurchmessern und höheren Drücken durch die herabgesetzte mittlere freie Weglänge der Teilchen der Anteil an viskoser Strömung zunimmt [157].

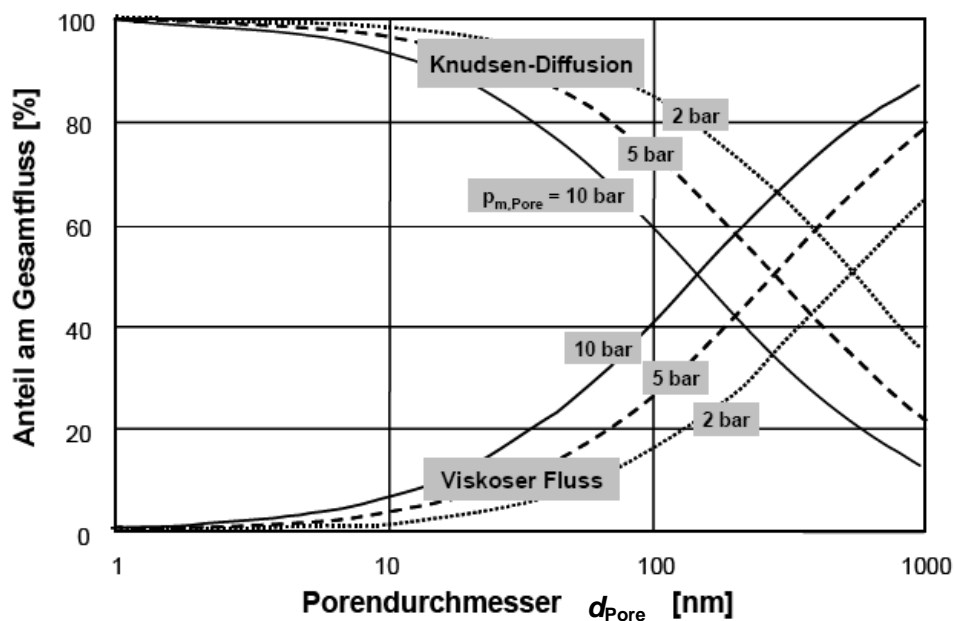


Abbildung 2.7: Anteil unterschiedlicher Transportmechanismen am Gesamtfluss in porösen Stützsichten [157].

### 2.4.1 Anorganische poröse Membranmaterialien

Anorganische Materialien haben in den letzten 20 Jahren durch ihre gegenüber organischen Werkstoffen besonders vorteilhaften Eigenschaften an Bedeutung gewonnen. Diese zeigen sich in der hohen mechanischen, thermischen und chemischen Stabilität. Die Entwicklung anorganischer Membranen reicht allerdings schon etwa 60 Jahre zurück, seit die Anreicherung von Uran<sup>235</sup> das enorme Potential dieser Werkstoffe erkennen ließ. Über einen Gas-Diffusionsprozess gelang die Trennung von U<sup>235</sup>- und U<sup>238</sup>-Isotopen in Form von UF<sub>6</sub>-Molekülen an mesoporösen Keramikmembranen. Als mögliche anorganische Membranwerkstoffe kommen Edelmetalle, Legierungen, Edelstähle, Gläser, Kohlenstoff, Keramiken und verschiedene Metalloxide in Betracht.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass im Folgenden ausschließlich auf poröse anorganische Materialien eingegangen wird. Die dichten Metallmembranen, welche Anwendung in der Wasserstoffanreicherung finden bzw. die porenfreien Perowskitmembranen, die zur Sauerstoffanreicherung eingesetzt werden, sind in der Membrantechnologie ebenfalls von hoher Bedeutung, weisen jedoch erhebliche Unterschiede zu den porösen Materialien auf, was die Trennmechanismen und spezifischen Eigenschaften betrifft. So kommt es bei den Metall- und Perowskitmembranen z.B. auf elektrische Leitfähigkeit bzw. auf Ionenleitfähigkeit an.

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen selbsttragenden und trägergestützten Membranen. Um zu vermeiden, dass die mechanische Stabilität durch eine inhomogene Schichtdicke herabgesetzt wird, präpariert man den ersten Typ zuerst auf einer Unterlage, die hinterher entfernt werden kann. Als solche temporären Träger eignen sich Polytetrafluorethylen (Teflon), Vycor-Fritten, Silber-, Nickel- oder rostfreie Stahlplättchen. Es wurden auch schon weitaus ungewöhnlichere Substrate, darunter Gold [158-159], Cellulose [160] und Quecksilber [161] verwendet. Für den zweiten Membrantyp lassen sich als permanente Trägermaterialien unter anderem amorphes Silica, Silicium-Wafer, Glas (mit aktivem Silica vorbeschichtet), Aluminium-Plättchen, mit Stahlwolle präparierte Stahlkomposite, poröse Keramiken, poröses  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder makroporöses  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das mit mesoporösem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtet ist, verwenden. Zur Herstellung trägergestützter Zeosil-Membranen eignen sich besonders TiO<sub>2</sub>-Substrate [162-163], da bei der Verwendung von porösem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter den erforderlichen hydrothermalen Bedingungen Al-Atome ins SiO<sub>2</sub>-Gerüst eingebaut werden können, wodurch die gewünschte Neutralität des Zeosil-Netzwerkes gestört wird. Zusätzlich ist

TiO<sub>2</sub> gegenüber Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pH-resistenter [162]. Häufig werden als permanente Stützstrukturen asymmetrische poröse Träger eingesetzt, welche ein hierarchisches Porensystem aufweisen (siehe Abbildung 3.3, Kapitel 3.2.3, Seite 56). Durch die feinere Trägeroberfläche wird zum einen die Defektdichte der aktiven Trennschicht minimiert. Zum anderen ist es auf diese Weise möglich, den Druckwiderstand der Membran durch geringere Oberflächenschichtdicken zu reduzieren und folglich den Fluss zu erhöhen. Solche keramischen Trägermaterialien werden auch selbst in einer Fülle von Anwendungen eingesetzt und zählen damit zu den wichtigsten Vertretern der anorganischen Membranen. Die aktive Trennschicht, bestehend aus  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> oder SiC, wird nach der Sol-Gel-Methode erzeugt und weist Poren zwischen 2 und 50 nm auf, wodurch solche Membranen zu Separationszwecken im Ultrafiltrationsbereich eingesetzt werden können. Durch die Wahl verschiedener aktiver Trennschichten aus Metallen, wie Palladium, Wolfram und Silber oder das Einbringen katalytisch aktiver Substanzen in die Poren kann eine weitere Modifikation solcher keramischen Formkörper erzielt werden. Gerade die Verbindung von Membranen mit Katalysatoren hat in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da solche sogenannten Membranreaktoren verschiedene Prozessschritte vereinen können und folglich eine Zeit- und Kostenersparnis ermöglichen.

Kohlenstoffmembranen werden hauptsächlich zu Mikro- und Ultrafiltrationszwecken verwendet und lassen sich entweder durch Aufbringen feiner Kohlenstoffpartikel auf Kohlefasern mittels chemischer Gasphasenabscheidung oder durch Pyrolyse organischer Polymere erzeugt. Abhängig von der Wahl des Precursors und den verwendeten Parametern lassen sich durch letztere Methode mitunter Poren von 0,8 nm im Durchmesser erzeugen. Die auf diese Weise erhältlichen CMS-Membranen (Carbon Molecular Sieve Membranes) lassen sich bereits zur Gastrennung einsetzen.

Ein Nachteil der bisher vorgestellten anorganischen Membranen besteht in der Sprödigkeit und der starren Form, die besonders bei der Integration der Membran in ein Trennmodul zu Problemen führt. Hier muss einerseits eine passgenaue Form vorliegen, die im Nachhinein oft nicht mehr verändert werden kann, ohne Defekte zu verursachen. Andererseits kommt es an den Übergängen zwischen Trennschicht und Modul auf eine möglichst hohe Dichtigkeit an, damit das Trennvermögen der Membran nicht negativ beeinflusst wird. Um diesen Nachteil zu umgehen, wurden anorganische Kompositmembranen entwickelt, bei denen ein Metall- oder Kunststoffgewebe als Träger für keramische Partikel dient. Durch Verwendung verschieden



großer Teilchen lassen sich recht dünne Membranfolien mit unterschiedlichen Porengrößen erhalten, die wie Polymermembranen eine gewisse Flexibilität aufweisen.

Im Bereich der anorganischen Membranmaterialien kommt der speziellen Stoffgruppe der Zeolithe durch die Eigenschaft, Atome und Moleküle aufgrund von geringen Größenunterschieden zu trennen, eine besondere Bedeutung zu. Zeolith-Membranen und deren potentielle Anwendungen in der Separationstechnik werden ausführlich im folgenden Kapitel beschrieben.

## 2.5 Zeolith-Membranen

Nach mehr als zwei Jahrzehnte langer Forschung und Entwicklung von verschiedenen Molekularsieb-Membranen auf porösen Trägermaterialien, wie mit den Zeolithen MOR [12-15], ANA [165-166], FER [117-118] LTA [164-194], AFI [19-22], FAU [4-11], MFI [84,166-184], SOD [23-27] und weiterer, erschienen erste kommerziell einsetzbare Zeolith-Membranen im Jahr 1997 mit aktiven Trennflächen von etwa 10 m<sup>2</sup> [165]. Die LTA-Membranen wurden zunächst für kleinere Anwendungen eingesetzt, da die Membrantechnologie zu dem Zeitpunkt keine wirkliche Konkurrenz zu den etablierten Trennmethoden darstellte. Die Gründe dafür lagen vor allem in der Problematik der Maßstabsvergrößerung (Scale-up), in hohen Kosten und einer unzureichenden Leistung. Allein die herausragenden Eigenschaften von Zeolithen gegenüber anderen Membranwerkstoffen, die sich in der hohen mechanischen, chemischen und thermischen Stabilität, Alterungsbeständigkeit und vor allem durch die schmale Größenverteilung der definierten Poren zeigen, bieten genug Potential, um eine Vormachtstellung in der Separationstechnik einzunehmen. Die Herstellung und Anwendung der Trennschichten stellt jedoch weitere, oftmals komplexere Anforderungen an das Material. Während die Präparation von sehr großflächigen organischen Polymermembranen mit recht geringem Aufwand realisierbar ist, ist die Fertigung von Zeolith-Membranen, die häufig einen mehrstufigen Prozess beinhaltet, weitaus aufwändiger, was sowohl den Zeitaufwand als auch die Kosten betrifft. Zusätzlich stellen bei den anorganischen Feststoffen Filmunstetigkeiten und eine ansteigende Defektdichte mit zunehmender Membranfläche eine Gefährdung der notwendigen Trenneigenschaften dar. Aufgrund der Sprödigkeit und des Auftretens verschiedener thermischer Ausdehnungskoeffizienten zwischen Membranmaterialien und Trennmodulen und der damit verbundenen Dichtigkeits- und Betriebsprobleme müssen spezielle Modulkonstruktionen entwickelt werden. Diese Nachteile entfallen bei den Polymeren durch deren hohe Flexibilität. Zusammengefasst bieten Zeolithe die weitaus besseren Trenneigenschaften gegenüber organischen Polymeren bei zusätzlich höherer Stabilität unter Prozessbedingungen. Der Aufwand bei der Herstellung einer großflächigen Zeolith-Membran sowie bei der Einbindung derselben in einen technischen Trennvorgang übersteigt jedoch bei Weitem den von Polymermembranen. Allerdings sollte der stetige Fortschritt in der Untersuchung von Kristallisationsmechanismen es einmal ermöglichen, maßgeschneiderte Zeolith-Filme für großtechnische Trennprozesse verfügbar zu machen. Aufbauend auf dem grundlegenden Verständnis des Wachstums von Zeolithen,

wie es in Kapitel 2.2 erörtert wurde, können die Steuerung der Morphologie von Filmen und Schichten sowie die gezielte Orientierung der Poren erreicht werden.

Für welche Trennungsaufgaben die Zeolith-Membranen eingesetzt werden, ist abhängig von den Abmessungen der Hohlräume und Kanäle in der Netzwerkstruktur. Die vom Si/Al-Verhältnis abhängigen hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften sowie die Stabilität gegenüber Säuren und Basen spielen jedoch ebenso eine Rolle. In Abbildung 2.8 sind die kinetischen Durchmesser einiger Verbindungen den dynamischen Durchmessern der Porenzugangsfenster ausgewählter Porotypen gegenübergestellt.

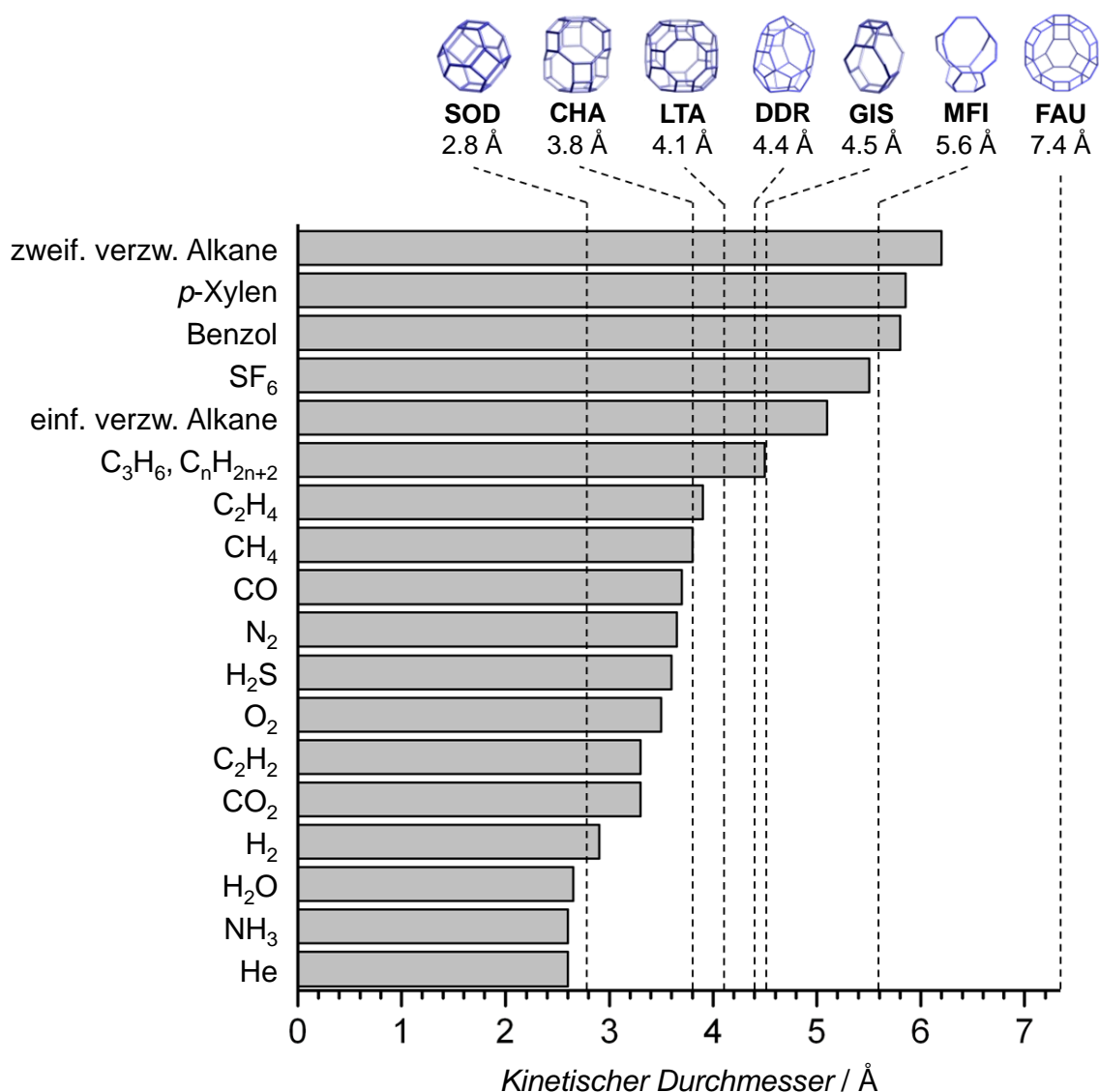


Abbildung 2.8: Kinetische Durchmesser kleiner Atome und Moleküle und dynamische Porenabmessungen einiger Porotypen (nach MCLEARY [195]).

Aus der Grafik ist ersichtlich, dass im Fall des Sodalith-Systems nur die kleinstmöglichen Atome und Moleküle Zugang zu den Poren bzw. Käfigen erhalten.

Ein bemerkenswertes Beispiel für eine gestaltselektive Trennung ist die von Propan und Propen an Deca-Dodecasil 3R (DDR) [196]. Während im Propanmolekül eine Änderung des C–C–C-Winkels um  $12^\circ$  möglich ist, weist Propen durch die vorhandene Doppelbindung eine starre Konformation auf (Abbildung 2.9). Der kinetische Durchmesser des Propens ist dadurch um  $0.15 \text{ \AA}$  kleiner als der des Alkans, wodurch es zur bevorzugten Adsorption von Propen kommt. Die großen DDR-Käfige werden zuerst mit den Olefinmolekülen besetzt. Bleibt noch Freiraum, kommt es auch zur Adsorption von Propan.

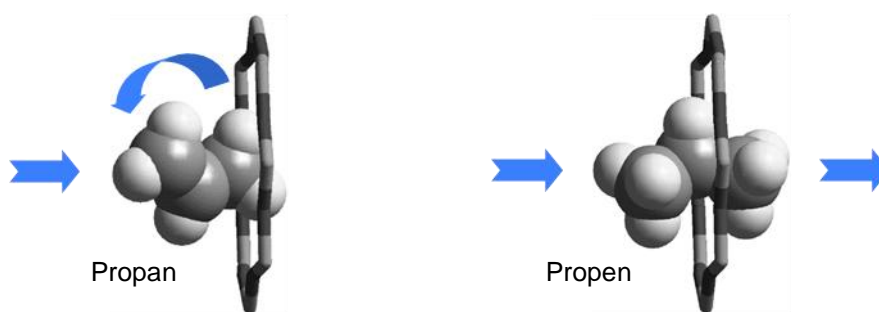


Abbildung 2.9: Die gestaltselektive Adsorption von Propan und Propen an DDR. Das Olefin kann aufgrund der starren Konformation die Achterring-Poren leichter durchdringen, während dies beim Propan erschwert ist.

Beispiele für selektive Trennungen von Flüssigkeits- oder Gasgemischen an Zeolith-Membranen sind in Tabelle 2.6 aufgeführt. Es wird hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Angaben nur zeigen sollen, dass Zeolith-Membranen das Potential besitzen, zu Separationszwecken eingesetzt zu werden. Die jeweiligen Details, wie das Si/Al-Verhältnis, die Dicke der aktiven Trennschicht, das verwendete Trägermaterial oder die Präparationstechnik, mit der die Membranen hergestellt wurden, sind den Referenzen zu entnehmen.

Tabelle 2.6: Beispiele für die Trennung von Flüssigkeits- und Gasgemischen an Zeolith-Membranen.

binäres Gemisch A/B	Membran	$T$ / °C	Fluss / kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	$\alpha_{A/B}$	Lit.
90 H <sub>2</sub> O / 10 EtOH	LTA	75	2.2	10000	[197,198]
90 H <sub>2</sub> O / 10 <i>i</i> -PrOH	LTA	120	16	> 100	[197,199]
A = H <sub>2</sub> B = N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , SF <sub>6</sub>	LTA	105	275 *	2-7	[197,199]
10 H <sub>2</sub> O / 90 EtOH	FAU	75	1.59	130	[197,198]
CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	FAU	27	60 *	11	[197,200]
CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	FAU	105	320 *	7	[197,199]
CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	FAU	27	70 *	11	[197,200]
CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	FAU	105	240 *	10	[197,200]
50 Benzol / 50 Hexan	FAU	150	58 *	18	[197,198]
5 H <sub>2</sub> O / 95 <i>i</i> -PrOH	FAU	80	0.07	501	[29]
90 EtOH / 10 H <sub>2</sub> O	FAU	75	2.2	24	[197,198]
5 <i>i</i> -PrOH / 95 H <sub>2</sub> O	MFI	80	0.11	25	[29]
50 MeOH / 50 MTBE	MFI	105	-	250	[29]
50 <i>n</i> -C <sub>4</sub> / 50 <i>i</i> -C <sub>4</sub>	MFI	25	306 *	48	[201]
50 <i>n</i> -C <sub>4</sub> / 50 <i>i</i> -C <sub>4</sub>	MFI	20	484 *	62	[202]
50 <i>n</i> -C <sub>4</sub> / 50 <i>i</i> -C <sub>4</sub>	MFI	200	339 *	24	[203]
50 <i>n</i> -C <sub>6</sub> / 50 DMB	MFI	100	4350 *	76	[197,204]
<i>p</i> -Xylen / <i>o</i> -Xylen	MFI	200	78 *	25	[203]
<i>p</i> -Xylen / <i>o</i> -Xylen	MFI	390	2400 *	16	[197,204]

\* bei Gasen: Durchlässigkeit / l(STP) m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>

Die Zeolithe A, X und Y zeigen durch den hohen Aluminiumgehalt und die dadurch vorhandene Polarität des Silicatgerüsts stark hydrophile Eigenschaften. Versuche zur gestaltselektiven Separation von Gasgemischen an solchen Materialien zeigten keine molekularen Trenneffekte [205]. Der Permeatfluss wird durch den interkristallinen Transport über Mesoporen kontrolliert. Die hohen Trennfaktoren für die Trennung von Wasser/Ethanol-Gemischen kommen durch den hydrophilen Charakter der Zeolithe zustande. Im Gegensatz dazu zeigen MFI-Materialien mit hohen Siliciumanteilen (hydrophob) einen echten Molekularsiebeffekt. Die Trennung von Methanol (Ø 3.9 Å) und Methyl-tert-Butylether (Ø 6.3 Å) ergibt z.B. einen Trennfaktor von 250 [205].

Allerdings hat der hydrophile Charakter den LTA-Membranen den Einzug in die Industrie ermöglicht. Die Entwässerung von Ethanol bzw. Bioethanol erfolgt gleich an mehreren Dampfpermeationsanlagen in Brasilien und Indien (MITSUI Engineering & Shipbuilding Co. und Nano-Research Institute Inc. XNRI) bzw. in Großbritannien (SMART Chemicals Development und INOCERMIC GmbH). Abbildung 2.10 zeigt die in Großbritannien aufgestellte halbtechnische Pervaporationsanlage und die verwendeten Trennmodule mit einer Membranfläche von  $5.8 \text{ m}^2$ .

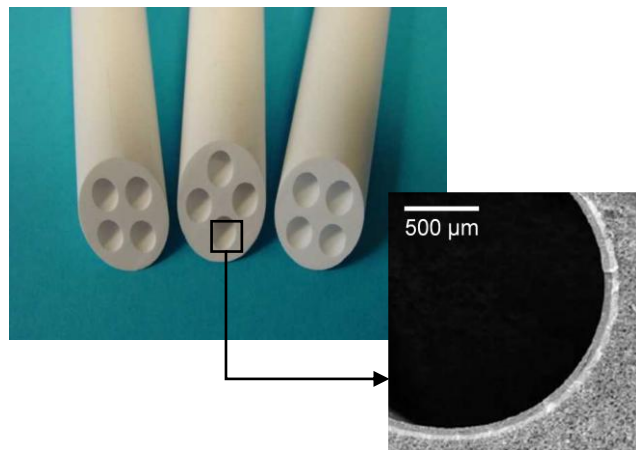


Abbildung 2.10: Halbtechnische Pervaporationsanlage zur Dehydrierung von Ethanol, (SMART Chemicals Development, Großbritannien — INOCERMIC GmbH, Deutschland) [206].

### 2.5.1 Präparationstechniken für Zeolith-Membranen

Der Stand der Technik zur Erzeugung von Zeolith-Filmen auf geeigneten porösen Trägermaterialien umfasst zwei etablierte Methoden. Bei der direkten in-situ-Kristallisation wird die Oberfläche eines porösen Substrats mit einem Synthesegemisch (Sol oder Gel) in Kontakt gebracht, so dass sich unter kontrollierten hydrothermalen Synthesebedingungen Kristallkeime bilden und zu einem gleichmäßigen Film verwachsen können. Sehr viel vorteilhafter ist es jedoch, die Keimbildung vom Kristall- oder Filmwachstum abzukoppeln. Dies kann durch die Herstellung einer Zeolith-Schicht in mehreren Syntheseschritten erreicht werden. So können eine bessere Reproduzierbarkeit, ein leichteres Scale-up und vor allem die Möglichkeit, Zeolith-Filme mit einer orientierten Kristallstruktur zu präparieren, erreicht werden. Das Prinzip beruht auf der Erzeugung von Nanopartikeln einer bestimmten Größe, die über geeignete Verfahren (z.B. Dip- oder Spin-Coating, elektrostatische Adhäsion) als dünne Schicht auf einen porösen Träger aufgebracht werden. Im Idealfall werden dicht gepackte Monoschichten der Nanokristalle erzeugt, damit im folgenden zweiten Kristallisationsschritt das Verwachsen der Partikel bzw. die Ausbildung eines möglichst defektfreien dichten Zeolith-Films erleichtert wird. Abbildung 2.11 verdeutlicht das Prinzip der zweistufigen Kristallisation anhand von Sodalith-Filmen.

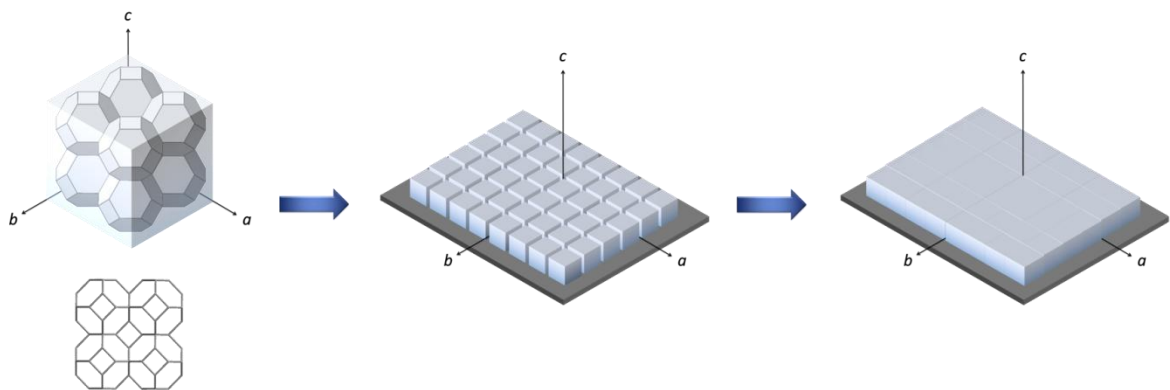


Abbildung 2.11: Präparation einer Sodalith-Membran durch die zweistufige Kristallisationstechnik. Die Keimkristalle sind hier in  $[100]$ -Richtung mit den Viererringen parallel zur Substratoberfläche orientiert. Die Abbildung links unten zeigt die Sicht von oben auf die Membranoberfläche.

Grundvoraussetzung für die gezielte Ausrichtung von Zeolith-Impfkristallen auf einem Substrat ist eine ebene und möglichst defektfreie Oberfläche des Trägers und die Morphologie der Keimkristalle, die sich für ein bestimmtes

System in nanokristalliner Form sowohl in der Existenz ausgeprägter Kristallflächen als auch in den Abmessungen unterscheiden kann. Für viele Zeolithstrukturen, in denen ein ein- oder zweidimensionales Porensystem vorliegt bzw. verschiedene Porengeometrien oder -größen existieren, besteht darin ein entscheidender Schritt für die Orientierung der Poren in der Membran [28]. Abbildung 2.12 zeigt ein Beispiel für die Manipulation der Morphologie von MFI-Kristallen durch den Einsatz unterschiedlicher strukturdirigierender Agenzien [84].

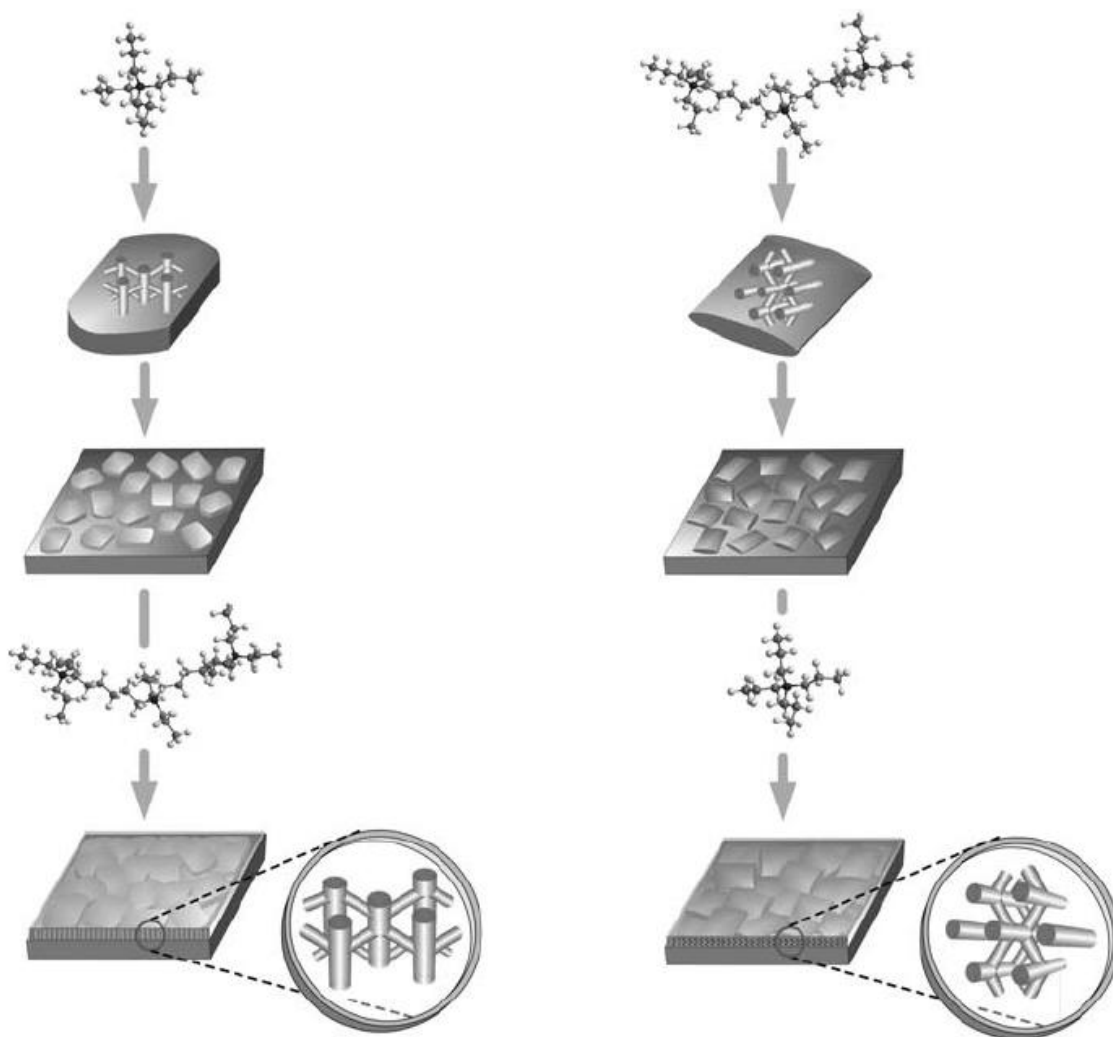


Abbildung 2.12: Kontrolle der Porenorientierung in MFI-Filmen durch Einsatz von Nanopartikeln unterschiedlicher Morphologie in zweistufigen Kristallisationsprozessen. Das Kristallform-Design ist durch die Wahl des SDAs möglich: Im ersten Kristallisationsschritt werden hier TPA (links) und TPAHMPA (rechts) eingesetzt, im zweiten Schritt genau umgekehrt (aus [84]).



Im Fall des Tetrapropylammoniumhydroxids (TPA) werden die MFI-typischen sargförmigen Kristalle erhalten, während beim Einsatz von Bis-*N,N*-(tripropylammoniumhexamethylen)di-*N,N*-propylammoniumtrihydroxid (TPAHMPA) eine kachelartige Morphologie entsteht. Die verschiedenen SDAs haben also einen direkten Einfluss auf die Kristallform. Im zweiten Kristallisationsschritt kommt es darauf an, das Verwachsen der Impfkristalle parallel zur Trägeroberfläche anzuregen, um sowohl dichte als auch sehr dünne Zeolithfilme zu erhalten. Werden *b*-orientierte MFI-Impfschichten einer hydrothermalen Behandlung mit TPA als SDA unterzogen, so kommt es zum bevorzugten Wachstum in *c*-Richtung, wodurch die Orientierung der Impfkristalle verloren geht. Dagegen kann die Ausrichtung der Kristallite erhalten bleiben, wenn TPAHMPA als SDA in der zweiten Stufe verwendet wird.

Da der Sodalith häufig in einer kubischen Morphologie kristallisiert und die sechs Flächen des Würfels in Größe und Oberflächenladung keine Unterschiede aufweisen, ist von einer bestimmten Orientierung der Seeds kaum auszugehen. Für die Anwendung als Molsieb-Membran wäre allerdings die Ausrichtung der Kristalle mit der  $[111]$ -Richtung senkrecht zur Membranfläche ideal, da in diesem Fall die Sechsering-Poren parallel zum Träger und zur Membranoberfläche liegen würden (Abbildung 2.13).

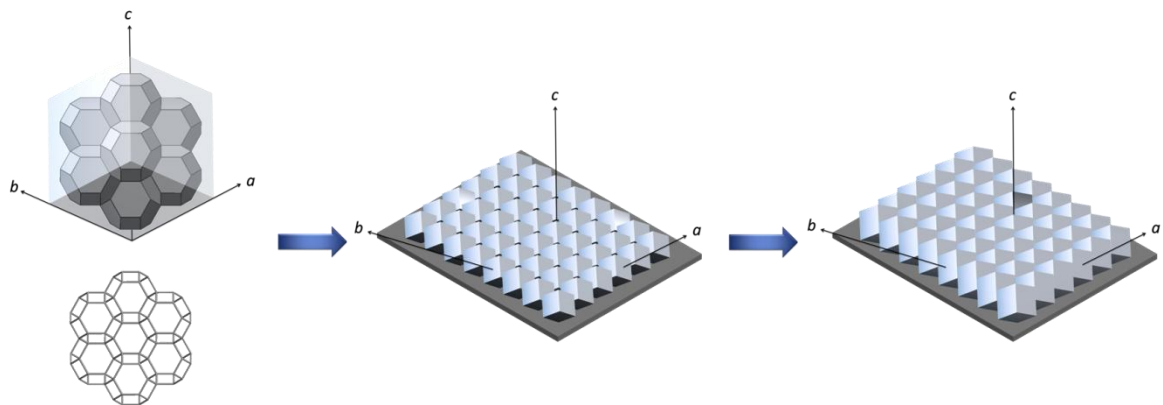


Abbildung 2.13: Orientierung von SOD-Keimkristallen in  $[111]$ -Richtung mit den Sechseringen parallel zur Substratoberfläche. Die Abbildung links unten zeigt die Sicht von oben auf die Membranoberfläche.

Mikrowellen-assistierte Hydrothermalsynthesen werden seit einiger Zeit gezielt eingesetzt, um Zeolith-Nanopartikel auf eine bestimmte Größe und Form zu bringen. XU et al. haben eine Vergleichsstudie zwischen der Anwendung von Mikrowellen und von konventionellen Heizmethoden auf die

Synthese von Zeolith-Membranen durchgeführt [207]. Durch das schnelle homogene Erhitzen unter Mikrowellenbestrahlung löst sich die Gelschicht an der Phasengrenze zwischen porösem Träger und Syntheselösung sehr schnell auf. Die Folge ist eine rasante und gleichmäßige Keimbildung auf der Trägersoberfläche und somit die Erzeugung einheitlicher kleiner Zeolithkristalle. Bei der konventionellen Heizmethode im Ofen erfolgt aufgrund der langsamen Auflösungsrate des Gels die Keimbildung im Allgemeinen dort und nicht auf dem Substrat. Die entstehenden Kristalle sind nicht einheitlich in ihrer Größe. Um daraus eine dichte Membran zu erhalten, benötigt man eine lange Synthesezeit. Das hat jedoch zur Folge, dass die Dicke der aktiven Trennschicht zu- und somit die Durchlässigkeit abnimmt. Mikrowellensynthesen ermöglichen die Herstellung dünner Zeolith-Membranen mit hohen Durchlässigkeiten. In Abbildung 2.14 ist schematisch der Vergleich zwischen der Mikrowellen- und der konventionellen Heizmethode dargestellt.

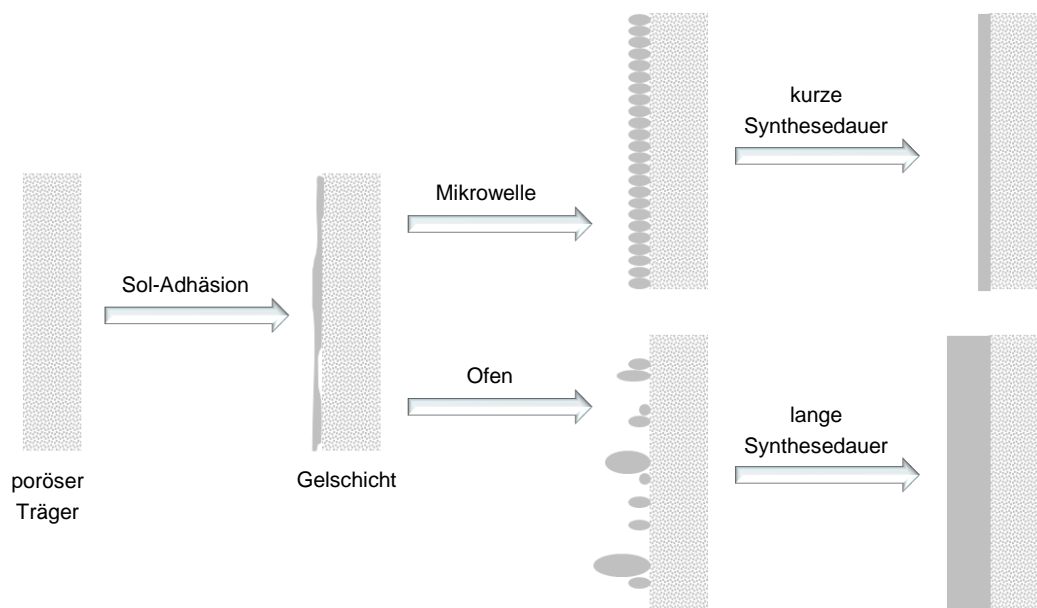


Abbildung 2.14: Vergleich zwischen den Verfahren zur Herstellung von Zeolith-Membranen mittels Mikrowellen-induzierter und konventioneller Wärmezufuhr (nach XU [207]).

Um eine Zeolith- oder zeolithartige Membran mit guten Trenneigenschaften zu generieren, ist die optimale Einstellung vieler Parameter erforderlich, darunter die chemische Zusammensetzung des Synthesegels und die Kristallisationsbedingungen. Hinzu kommen die Wahl des Membrantyps und des Trägermaterials. NOACK et al. geben einen Überblick über mögliche

variable Bedingungen in der Zusammensetzung und Synthese anhand von MFI-Membranen [205]. Abbildung 2.15 stellt die drei Bereiche der Variationsmöglichkeiten zur Optimierung einer Molekularsiebmembran dar.

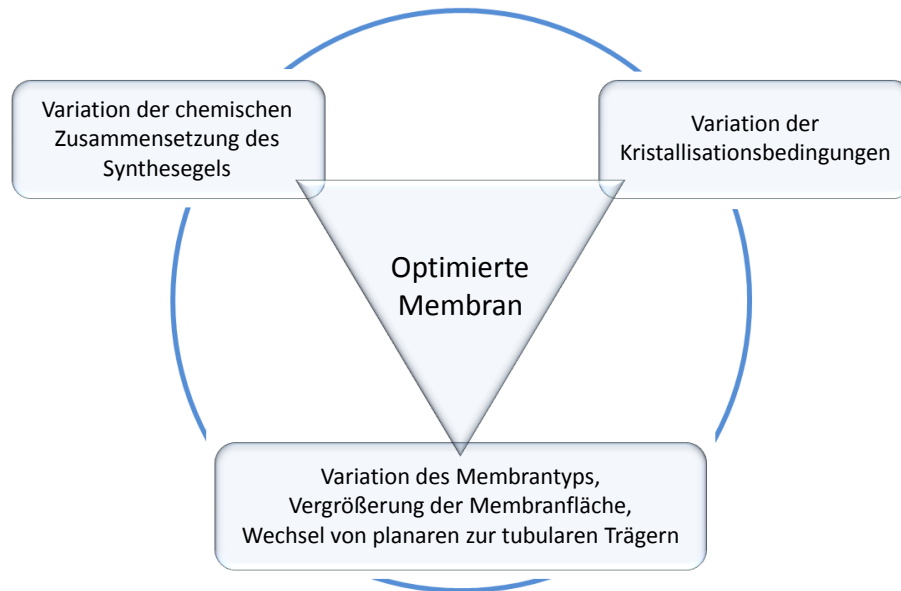


Abbildung 2.15: Optimierung von Zeolith-Membranen (nach NOACK [205]).

Es hat sich gezeigt, dass das  $\text{SiO}_2$ /Templat-Verhältnis für das Längen-zu-Weiten-Wachstum der individuellen Zeolithkristalle in der Schicht und für eine bruchfreie Detemplatisierung verantwortlich ist [205]. Der pH-Wert legt das  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$ -Verhältnis fest und hat einen Einfluss auf die Reinheit der Zeolithphasen sowie auf die Form und Größe der Kristalle in der Membranschicht. Unter den einstellbaren Syntheseparametern nehmen besonders die Temperatur, die Kristallisationsdauer und der Gebrauch von Kristallkeimen einen entscheidenden Einfluss auf die Membranqualität. Bei der Verwendung von Impfkristallen muss eine gleichmäßig dichte Deckung des Trägers erreicht werden. Die anschließende Kristallisation der Membranschicht sollte in verdünnten Synthesegelen erfolgen, um das Kristallwachstum zu gewährleisten, ohne jedoch eine weitere Kristallkeimbildung zu fördern. Nachteilig wird oft eine ungeordnete Ausrichtung der individuellen Kristalle innerhalb einer Schicht beobachtet. Ohne den Einsatz von Kristallkeimen (in-situ-Kristallisationstechnik) sollte ein konzentrierteres Gel verwendet werden. Die Kristallkeime beginnen sowohl auf dem Träger (heterogene Keimbildung) als auch in der Lösung (homogene Keimbildung) zu wachsen. Die entstehenden Polykristallschichten haben eine relativ hohe Dicke und man erhält insgesamt eine nicht strukturierte Membranschicht, die lose ver-

wachsene, nicht-orientierte Kristalle unterschiedlicher Größe enthält. Die Dicke einer Schicht ist über die Temperatur regelbar, welche die Kinetik des Kristallwachstums und speziell den Grad der Übersättigung kontrolliert. Eine längere Synthesedauer resultiert ebenfalls in dickeren Schichten, wobei eine verlängerte Kristallisationszeit auch unerwünschte Zeolithphasen als Nebenprodukte entstehen lassen kann. Unter alkalischen Bedingungen kann auch eine Auflösung der Membranschicht erfolgen.

In einer idealen Zeolith-Membran ist der Massentransport ausschließlich durch die Zeolithporen festgelegt. Für einen hohen Durchfluss in Kombination mit der Form- und Größenselektivität des Molekularsiebs scheint daher eine Monokristallschicht auf einem porösen Träger optimal zu sein. Bei solchen Monolagenmembranen erfolgt jedoch meist auch ein interkristalliner Transport entlang der Korngrenzen, was die Selektivität erheblich herabsetzt (siehe Kapitel 2.4). Das Wachstum einer weiteren Schicht, welche die Risse und Brüche der ersten abdeckt, kann eine drastische Verbesserung der Selektivität ohne merklichen Verlust im Durchfluss erbringen. TAVOLARO und DRIOLI beschreiben verschiedene Defektarten und Möglichkeiten für deren Beseitigung [160]. Risse und Löcher bilden Makrodefekte mit Größen über 500 Å; Meso- (< 500 Å bis > 20 Å) und Mikrodefekte (< 20 Å) entstehen hauptsächlich durch das unvollständige Verwachsen von Zeolithkristallen während der hydrothermalen Behandlung. Größere Fehler lassen sich oft über eine wiederholte Kristallisation beseitigen, während die Behebung kleiner Defekte nur mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD = Chemical Vapor Deposition) von Silica durch Reaktion mit einem Silicium-Alkoxid oder anderer Silylierungsagenzien gelingt. Neben den Membrantypen an sich spielen die Form und die Art des Trägermaterials und das  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis eine Rolle; letzteres ist verantwortlich für eine einheitliche Kristallgröße [205].

### 2.5.2 Sodalith-Membranen zur Trennung kleinster Stoffe

Zur Abtrennung kleinster Atome und Moleküle wie He,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2$  ( $\varnothing$  2.6–2.9 Å) aus Gasmischungen oder Reaktionsgemischen, ggf. auch unter Prozessbedingungen, sind Membranen mit der Struktur des Sodaliths von großem Interesse. Geht man von einer selektiven Trennung aufgrund des Molsieb-Effekts aus, ist die Separation dieser Stoffe von solchen mit einem kinetischen Durchmesser im Bereich von 3.0–3.8 Å ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , *n*-Alkane) nur mit Zeolith-Membranen möglich, die kleinere Porenzugangsöffnungen als Acherring-Fenster aufweisen (siehe Kap. 2.4, Abbildung 2.8,

S. 25). Die Trennung von  $H_2/N_2$ -Gemischen beispielsweise dürfte daher an LTA-Membranen, sollte dies ausschließlich durch Molekularsiebeffekte geschehen, mit nur geringen Selektivitäten erfolgen. Die Messwerte in Tabelle 2.6 bestätigen dies [197,199]. Neben der anspruchsvollen Separation von Gasgemischen sehr kleiner Atome und Moleküle kann die Wasserstoffabtrennung bei Dehydrierungsreaktionen nützlich sein, um das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite zu verlagern. So verläuft z.B. die katalytische Dehydrierung von Propan oder Butan unter industriellen Bedingungen gleichgewichtskontrolliert. Um den Konversionsgrad zu steigern, können zum einen die Betriebsbedingungen variiert werden. Da dies aber nur in einem begrenzten Rahmen möglich ist bzw. die Effizienz der Reaktion durch höhere Kosten gefährdet wird, besteht eine weitere Möglichkeit in der Abtrennung eines der Reaktionsprodukte [29-31]. Die kinetischen Durchmesser der Olefine unterscheiden sich nur geringfügig von denen der Alkane, weshalb eine Separation dieser Stoffe mittels Membrantechnik zu eher geringen Selektivitäten führt. Die Abtrennung des bei der Reaktion entstehenden Wasserstoffs ist erfolversprechender und kann den Umsatz der Reaktion erheblich erhöhen [30]. Das Prinzip ist in Abbildung 2.16 dargestellt.

Sodalith-Membranen werden seit etwa fünf Jahren untersucht. JULBE et al. haben mittels in-situ- und zweistufiger Mikrowellensynthese Hydroxy-Sodalith-Membranen auf  $\alpha-Al_2O_3$ -Röhren präpariert [24]. Die Syntheseprodukte zeigten stets Verunreinigungen an Zeolith A und Cancrinit. Durch die in-situ-Kristallisationstechnik wurden große, miteinander verwachsene Partikel unterschiedlicher Morphologie auf den Trägern erzeugt. Für die zweistufige Methode konnten 50 nm große Hydroxy-Sodalith-Nanopartikel durch Mikrowellensynthese synthetisiert werden. Diese waren allerdings stark aggregiert ( $\varnothing 0.7 \mu m$ ) und mit ca. 4.5 % Cancrinit verunreinigt.

Durch den zweiten Kristallisationsschritt unter hydrothermalen Bedingungen wurde ein Wachstum der Aggregate um das zehnfache beobachtet. Erhalten wurden wenig kompakte SOD-Filme mit einer Schichtdicke von 50  $\mu m$ . Gaspermeationsmessungen mit  $He/N_2$ -Gemischen zeigten eine starke

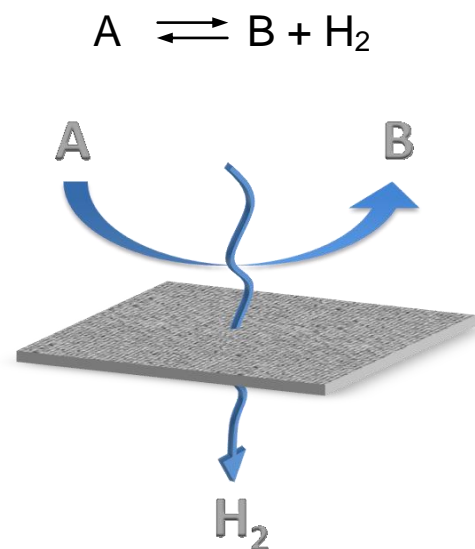


Abbildung 2.16:  
Gleichgewichtsverschiebung einer Dehydrierungsreaktion durch die  $H_2$ -Abtrennung während der Reaktion.

Temperaturabhängigkeit der Selektivität. Begründet wurde dieses Verhalten durch Adsorptions- und Oberflächen-diffusionseffekte sowie durch die Blockierung von He in den  $\beta$ -Käfigen der Sodalith-Schicht. Die Präparation solcher Membranen durch zweistufige Kristallisation unter konventionellen Hydrothermalsynthesebedingungen lieferte je nach Reaktionszeit verschieden dicke SOD-Schichten, in denen die Kristallite zufällig orientiert und stark miteinander verwachsen waren. Allerdings wird in diesem Fall die Gaspermeation durch KNUDSEN-Diffusion kontrolliert [25]. Als Hauptursache wurde wieder die Blockierung der Poren angegeben. Durch den hohen Gehalt an Kationen ( $M^+$ ), die sich zur Kompensation der Ladung des aluminosilicatischen Hydroxy-Sodalith-Gerüsts vor den Sechseringfenstern der  $\beta$ -Käfige befinden, wird der Zugang anderer Stoffe stark erschwert bzw. verhindert.

XU et al. wendeten die Mikrowellen-assistierte Hydrothermalsynthese (MAHS) an, um Hydroxy-Sodalith-Filme auf  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Scheiben zu erzeugen [26]. Auch hier wurden Verunreinigungen durch Zeolith A und unterschiedliche Kristallitformen beobachtet. Zufällig ausgerichtete Kristalle mit einer Größe von  $4\ \mu m$  bildeten eine  $6\text{--}7\ \mu m$  dicke Schicht. Die Trennung von Wasserstoff und *n*-Butan erfolgte an solchen Membranen mit hoher Selektivität.

Ein scheinbar defektfreier Hydroxy-SOD-Film konnte von KHAJAVI et al. auf hydrothermale Wege in-situ erhalten werden [41]. Die Gaspermeationsmessung mit einem Helium/Stickstoff-Gemisch zeigte keine messbare Durchlässigkeit für  $N_2$ . Auch die He-Durchlässigkeit lag unterhalb der Nachweisgrenze der mit der verwendeten Apparatur messbaren Flussrate von  $\sim 10^{-11}\ \text{mol m}^{-2}\ \text{s}^{-1}\ \text{Pa}^{-1}$ .

In Tabelle 2.7 sind bisher dargestellte Hydroxy-Sodalith-Membranen aufgeführt, welche in Gaspermeationsmessungen getestet wurden.

Die starke Hydrophilie des Hydroxy-SOD kann zur Abtrennung von Wasser ( $\varnothing\ 2.65\ \text{\AA}$ ) genutzt werden [23,41]. Allerdings sorgen die polaren Wechselwirkungen des Wassers mit dem SOD-Gerüst für starke Adsorptionseffekte. Der Permeationsvorgang verläuft über aktivierte Diffusion. An diesen Membranen konnte gezeigt werden, dass die Trennung anderer kleiner Stoffe häufig mit nur sehr geringen Flüssen und Selektivitäten erfolgt. Um den Nachteil der starken polaren Wechselwirkungen zwischen permeierenden Komponenten und Membranmaterial und den Effekt des Blockierens der Porenzugangsfenster zu umgehen, müssen die Eigenschaften des Sodaliths hinsichtlich der Ladung und Zusammensetzung verändert werden. Silica-Sodalithe besitzen ein ungeladenes Netzwerk. Die Anwesenheit ladungs-

ausgleichender und strukturstabilisierender Kationen ist damit nicht mehr erforderlich, wodurch der Effekt der Porenblockade vermieden werden kann.

Tabelle 2.7: Gaspermeationseigenschaften von Hydroxy-Sodalith-Membranen.

Methode	Schicht- dicke	Gemisch A/B	$T$ / K	$\Delta p$ / bar	Durchlässigkeit / $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$	$\alpha_{A/B}$	Lit.
MW zweistufig	50 $\mu\text{m}$	He/N <sub>2</sub>	388	< 0.5	A: $2 \cdot 10^{-8}$ B: $0.5 \cdot 10^{-8}$	6.2	[24]
hydrotherm. zweistufig	5-30 $\mu\text{m}$	He/N <sub>2</sub>	363	2.3	A: $6.5 \cdot 10^{-8}$ B: $2.5 \cdot 10^{-8}$	2.25	[25]
MAHS in-situ	6-7 $\mu\text{m}$	H <sub>2</sub> /n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	298	0.001	A: $1.14 \cdot 10^{-8}$ B: $< 1.0 \cdot 10^{-10}$	> 1000	[26]
hydrotherm. in-situ	2 $\mu\text{m}$	He/N <sub>2</sub>	298	0.003	A: $< 5.53 \cdot 10^{-11}$ B: —	n.a.	[41]
hydrotherm. in-situ	8 $\mu\text{m}$	He/N <sub>2</sub>	393	0.5	A: $8.0 \cdot 10^{-8}$ B: $3.0 \cdot 10^{-8}$	2.5-2.7	[27]

Bisher wurden nur Hydroxy-SOD-Membranen hergestellt. Es ist noch nicht gelungen, eine SOD-Membran zu entwickeln, die einzig aus SiO<sub>2</sub> besteht. Die Präparation einer solchen porenfreien Membran ist sehr aufwändig und kompliziert, da die Synthese der Silica-Sodalithe nur in Anwesenheit strukturdirektierender Agenzien möglich ist; das SDA aber im Anschluss wieder entfernt werden muss. Dass dies jedoch nicht so einfach ist, haben die Arbeiten von BRAUNBARTH und WERTHMANN gezeigt [48,209]. Hinzu kommt, dass durch den Einsatz organischer Substanzen in der Regel hochviskose Synthesegleite erhalten werden und die Kristallisation dadurch von mehreren Keimbildungszyklen begleitet wird. Es lassen sich auf diesem Wege also keine SOD-Nanokristalle erzeugen, weshalb eine mehrstufige Kristallisationstechnik, die nur mit Silica-Sodalithen arbeitet, nicht möglich ist. Die Detemplatisierung dicker Schichten, wie sie durch die direkte Kristallisationstechnik erhalten werden, ist andererseits aufgrund der langen Diffusionswege stark erschwert.

## 2.6 Hierarchische Strukturen durch Aufbringen von Zeolith-Nanokristallen auf laserstrukturierte Template

Neben den bisher beschriebenen Anwendungsmöglichkeiten von nanokristallinen Zeotypen, z.B. in der Präparation von mikroporösen Filmen und Membranen, ist eine Verwendung zeolithischer Nanopartikel zur Erzeugung hierarchischer Porenstrukturen vorstellbar. Im Folgenden soll nur kurz auf die Grundlagen diese Thematik eingegangen werden. Detailliertere Ausführungen sind in der Dissertation von HEINROTH nachzulesen, der sich intensiv mit dreidimensionalen Strukturierungen dieser Art beschäftigt hat [210].

Als hierarchische Porensysteme werden Strukturen bezeichnet, die Poren auf einer Längenskala vom mikro- über meso- bis in den makroporösen Bereich in einem Material miteinander vereinen. Neben den typischen Vertretern der mikroporösen anorganischen Feststoffe, den Zeolithen mit Porenabmessungen von weniger als 2 nm, bieten beispielsweise M41S-Materialien Zugang zu Mesoporen (2-50 nm). Makroporöse Materialien, welche Poren und Hohlräume von über 50 nm besitzen, gibt es unzählig viele, angefangen von biologischen Materialien oder Keramiken bis hin zu laserstrukturierten Polymeren [211].

Häufig handelt es sich bei hierarchischen Porenstrukturen um duale Mikro-Makro-, Meso-Makro- oder Mikro-Meso-Systeme. Zur Herstellung solcher multiporösen Verbindungen wurden verschiedene Techniken entwickelt. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von biologischen Materialien oder Keramiken als makroporöse Template in der Synthese von ZSM-5 (MFI) duale Mikro-Makro-Systeme erhalten werden können [212,213]. Über das sogenannte Nano-Casting-Verfahren sind meso-/makroporöse, kohlenstoffhaltige Monolithe zugänglich [214,215]. Neben der Verwendung von formgebenden Templaten zur Erzeugung hierarchischer Porenstrukturen lassen sich Meso- bzw. Makroporen auch nachträglich in ein bestehendes mikroporöses Material einfügen. Als Beispiele für Mikro-Makro-Systeme seien hier die teilweise Desilicifizierung oder die thermische Behandlung von MFI-Zeolithen genannt [216,217].

Im Fall mikroporöser Systeme ergeben sich großtechnische Anwendungen in der Katalyse und der Adsorption an Zeolithen. Dabei spielt die Kinetik der ablaufenden Vorgänge eine entscheidende Rolle für die Ausbeute bzw. den Umsatz pro Zeiteinheit. Bis es zur Reaktion an einem katalytisch aktiven Zentrum in den Mikroporen eines Zeolithen kommen kann, müssen die Reaktanden zu den Eingängen der mikroporösen Hohlräume transportiert werden, durch diese hindurchdiffundieren und an der Katalysatoroberfläche



adsorbieren. Nach der Reaktion verläuft der Rückweg der Produkte auf dem umgekehrten Weg. In Abbildung 2.17 wird dieser Sachverhalt anhand der heterogenen Katalyse an einem porösen Feststoff veranschaulicht.

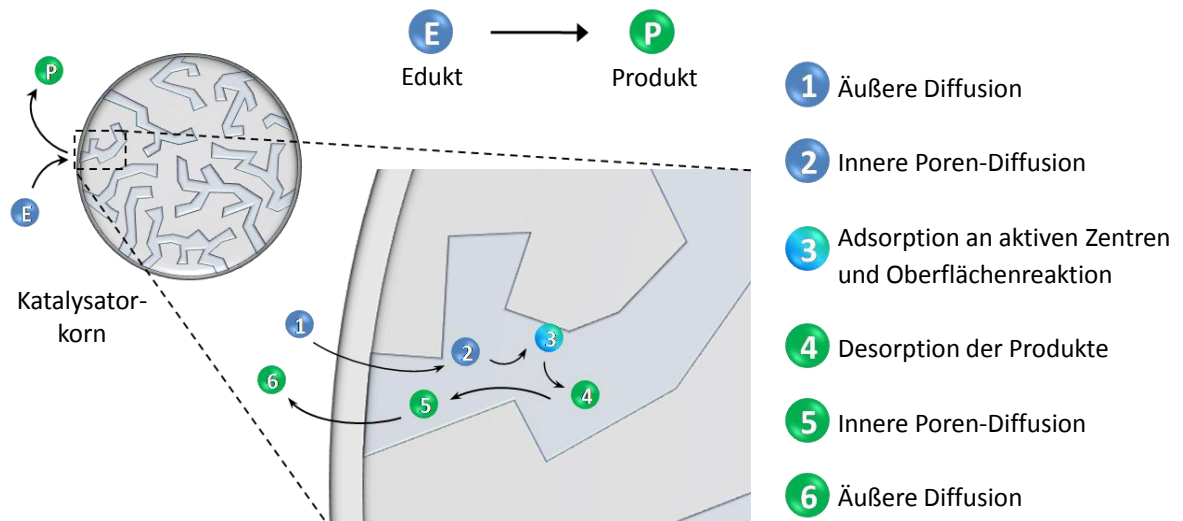


Abbildung 2.17: Transportvorgänge während der heterogenen Katalyse an einem porösen Feststoff.

In der chemischen Industrie werden solche porösen Katalysatoren häufig als Schüttgut in Pulver-, Pellet- oder Tablettenform in Festbettreaktoren eingesetzt. Die Größe der Katalysator-Körner selbst liegt im Mikro- bis Millimeterbereich. Bei gegebener Temperatur und unter der Annahme konstanter Katalysatoraktivität läuft die Reaktion am aktiven Zentrum immer gleich schnell ab. Die begrenzenden Faktoren liegen in der Art und der Weglänge des An- und Abtransports zu bzw. von der Reaktionsstelle. Dabei spielt die gegenseitige Behinderung der Reaktanden aufgrund der engen Abmessungen der Transportkanäle eine tragende Rolle. Hinzu kommen die mit steigender Partikelgröße längeren Diffusionswege. Eine Möglichkeit, die Geschwindigkeit des An- und Abtransports der Reaktanden und Produkte zu erhöhen, besteht in der Verwendung hierarchischer Porensysteme. Durch solche Systeme entstehen zwei wesentliche Vorteile. Zum einen nehmen die Makroporen die Rolle breiter Transportwege ein, während in den Mikroporen des Zeolithen die Reaktion abläuft. Zum anderen kann durch die Verwendung von Zeolith-Nanokristallen zum Aufbau einer solchen hierarchischen Struktur eine Verkürzung der mikroporösen Diffusionswege erfolgen.

Die Anwendungsbreite hierarchischer Porensysteme erstreckt sich desweiteren über Bereiche der Biotechnologie und Biomedizintechnik, in denen das Zellwachstum in Abhängigkeit von der vorhandenen Porengeometrie unter gleichzeitiger Wirkstoffabgabe untersucht werden kann, bis in Gebiete der Optoelektronik. Wird hier neben einer ausreichenden Qualität der Struktur auch noch ein hoher Brechungsindex des formgebenden Materials gewährleistet, so ist es prinzipiell möglich, einfallendes Licht in einer solchen Struktur zu beugen. Unter bestimmten Voraussetzungen können optische Halbleitermaterialien, sogenannte photonische Kristalle, erhalten werden [218].

Zur Erzeugung einer geordneten Meso-Makro-Porenstruktur verfolgten HEINROTH et al. ein Konzept, bei dem laserstrukturierte Polymere als Template in der selbststrukturierenden Synthese mesoporöser Materialien eingesetzt wurden [210,219]. Unter Verwendung eines solchen Polymers in Form einer dreidimensionalen Woodpile-Struktur (Holzstapel) konnten die makroporösen Hohlräume mit den entsprechenden anorganischen Materialien ausgefüllt werden. Nach der Entfernung des Polymers durch einen anschließenden Calcinationsschritt konnte auf diese Weise ein dreidimensionales Replikat erhalten werden. Über ein solches Verfahren ist auch die Herstellung einer Mikro-Makro-Struktur vorstellbar. Die Mikroporen müssten durch zeolithische Nanokristalle in das dreidimensionale, makro-strukturierte Polymergerüst eingebracht werden. Die Entfernung des Templats und der Gastkomponenten, die sich in den Zeolith-Hohlräumen befinden, müsste in einem anschließenden Schritt auch hier erfolgen, um letztendlich zum hierarchischen Porensystem zu gelangen.

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

Die für die Synthesen und Analysen verwendeten Reagenzien sind im Anhang (A 1) aufgeführt und wurden von den angegebenen Chemikalien-Vertrieben bezogen. Standard-Lösungsmittel (Aceton, Ethanol, Methanol, iso-Propanol, destilliertes Wasser) standen im Labor zur Verfügung bzw. wurden von der Chemikalienausgabe des Instituts für Anorganische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover bereit gestellt.

Für die Darstellung der Porotypen unter hydrothermalen Bedingungen wurden speziell angefertigte Stahlautoklaven aus V2A-Stahl und Einsätze aus Teflon bzw. Polyfluoralkoxy-Copolymer (PFA) mit Volumina von 8 ml, 30 ml, 180 ml und 360 ml verwendet (Abbildung 3.1). Zur Variation einiger Syntheseparameter wie Wassergehalt, Eduktkonzentrationen, pH-Wert oder den Druck beeinflussenden Füllstand konnte ein Autoklavenblock (AKB) mit 24 2-ml-Teflon-Einsätzen eingesetzt werden (Abbildung 3.2) [220]. Zur Synthese unter statischer Reaktionsführung wurden die Autoklaven in Umluftöfen UT-6 der Firma Heraeus auf die jeweilige Temperatur gebracht.

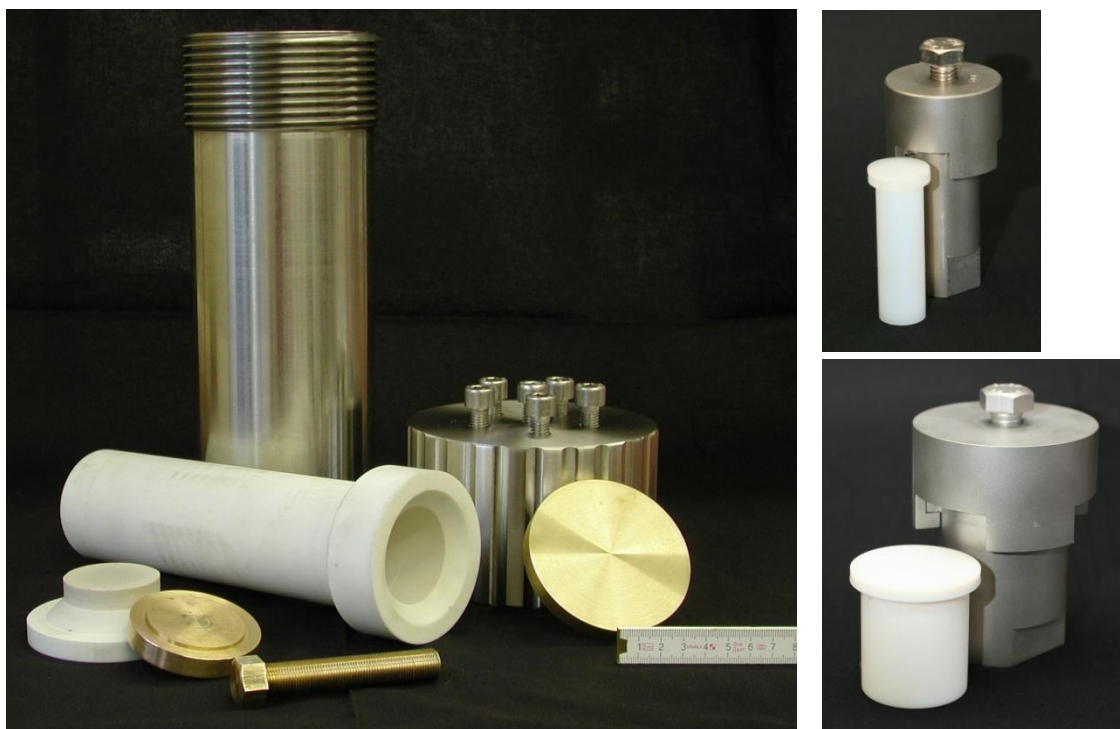


Abbildung 3.1: Stahlautoklaven mit Reaktionseinsätzen aus Teflon bzw. PFA zur hydro- und solvothermalen Synthese. Nennvolumina: 360 ml (links), 8 ml (rechts, oben), 30 ml (rechts unten).

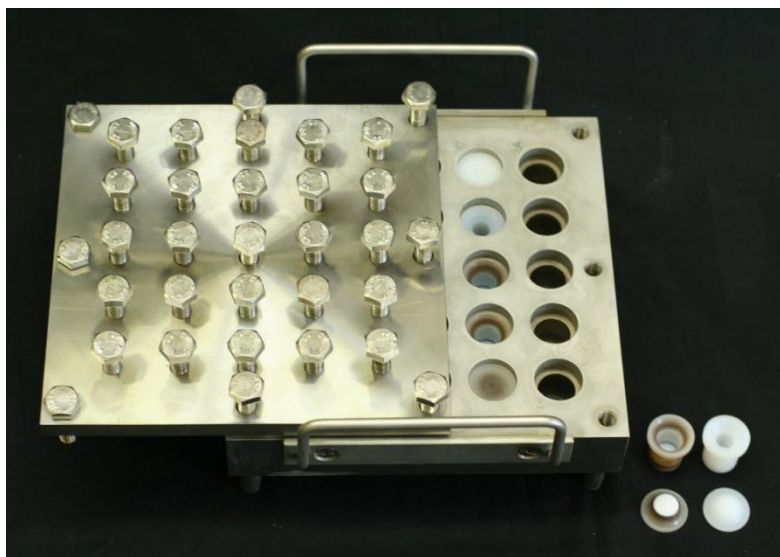


Abbildung 3.2: Autoklavenblock (AKB) mit 24 Reaktionseinsätzen aus Teflon mit 2 ml bzw. 1 ml Nennvolumina.

Die Mikrowellen-assistierten Hydrothermalsynthesen (MAHS) erfolgten in einem Mikrowellengerät vom Typ MDS 2000 der Firma CEM. Es wurden Spezialgefäße aus Teflon, sogenannte HDV (Heavy-Duty Vessel) mit einem Nennvolumen von 30 ml verwendet. Die Mikrowellenleistung betrug 325-487.5 W (entspricht 50-75 % der Maximalleistung des Geräts). Die Druck- und Temperaturkontrolle erfolgte an einem Referenzgefäß, welches die gleiche Synthesemischung und den gleichen Füllstand aufwies wie die (bis zu fünf) anderen Reaktionsgefäße. Das Thermoelement wurde dazu über eine Teflonummantelte Quarzglaskapillare in der Mitte des Reaktionsgefäßes positioniert. Zur Sicherheit wurde bei den ausgeführten Temperatur-Zeit-Programmen eine Druckbegrenzung von 20 bar eingestellt. Das entspricht der Hälfte des Maximaldrucks, für den die Gefäße ausgelegt sind. Außerdem wurde der Gefäßteller während der Synthesen gedreht, um etwaige auftretende Temperaturgradienten zu vermeiden, bzw. in allen Gefäßen dieselben Bedingungen zu schaffen.

Analysengeräte und anforderungsspezifisches Zubehör sind in den jeweiligen Kapiteln unter Punkt 3.5 Analysenmethoden aufgeführt. Spezielle Geräte oder Apparaturen, die zu experimentellen Zwecken verwendet wurden (Calcinationsexperimente, automatisierte Probenentnahme, etc.), werden in den entsprechenden Kapiteln näher erläutert.

## 3.2 Membranmaterialien

Im Folgenden wird auf die Synthese und auf die Handhabung der für die Sodalith-Filme verwendeten Materialien eingegangen. Um grundlegende Erfahrungen in der Herstellung unterschiedlicher Sodalithe bezüglich des Kristallisationsgrades, der Phasenreinheit, der Teilchengröße und der morphologischen Beschaffenheit zu sammeln, wurden die Verbindungen zunächst in Form kristalliner Pulver bzw. im Fall nanokristalliner Materialien als kolloidale Suspensionen hergestellt. Dies ermöglicht nicht nur eine Vereinfachung der Charakterisierung, auch die Optimierung solcher Synthesen, insbesondere in Bezug auf die Teilchengröße und den Kristallisationsgrad lässt sich einfacher gestalten.

Abschließend wird auf die verwendeten Permanentsubstrate, die als Untergrundmaterial zur Aufkristallisation und Stabilisierung der Zeolithschichten dienen, und auf den Umgang mit diesen eingegangen.

### 3.2.1 Silica-Sodalithe

Die Synthesen der Silica-Sodalithe erfolgen unter hydro- bzw. solvothermalen Bedingungen und unter Einsatz der strukturdirigierenden Agenzien Ethylamin, 1,3,5-Trioxan, Ethylenglykol und Ethylendiamin. Bei Verwendung von Ethylamin und Ethylendiamin ist aufgrund der hohen Basizität dieser Agenzien die Zugabe einer zusätzlichen Base nicht erforderlich, wodurch es auch ermöglicht wird, die Synthesen alkalifrei durchzuführen. Bei allen eingesetzten SDAs führt die Vermengung der einzelnen Eduktkomponenten zu hochviskosen Synthesegelen. In Tabelle 3.1 sind die Zusammensetzungen und Syntheseparameter der einzelnen Ansätze und die resultierenden Teilchengrößen dargestellt.

Tabelle 3.1: Zusammensetzungen und Syntheseparameter der Silica-Sodalith-Synthesen unter hydro- bzw. solvothermalen Bedingungen und die resultierenden Teilchengrößen.

Ansatz	Zusammensetzung	$T / K$	$t / d$	$d / \mu m$	Lit.
TR-Si-SOD_01	SiO <sub>2</sub> : 0.54 TR : 0.03 NaOH : 8.9 H <sub>2</sub> O	443	10	20	[43]
ET-Si-SOD_01	SiO <sub>2</sub> : 5 ET : 10 H <sub>2</sub> O	433	7	50	[48,49]
ED-Si-SOD_01	SiO <sub>2</sub> : 5 ED	443	3	25	[46,47]
EG-Si-SOD_01	SiO <sub>2</sub> : 5 EG : 0.31 NaOH	443	14	20	[42]

Die Synthesegele werden hergestellt, indem das strukturdirigierende Agens zusammen mit dem Wasser in einem Becherglas vorgelegt wird. Im Fall des 1,3,5-Trioxans wird solange gerührt, bis sich der Feststoff fast vollständig gelöst hat. Danach folgen die Zugabe der Base und das portionsweise Einrühren der gefällten Kieselsäure bis zur vollständigen Homogenisierung. Die Synthesegele werden in mit Tefloneinsätzen ausgekleidete Stahlautoklaven gefüllt, wobei der Füllstand bei 85-90 % liegt, und anschließend zur Synthese in den Ofen gestellt.

Zur Aufarbeitung werden die Syntheseprodukte abfiltriert, mit destilliertem Wasser pH neutral gewaschen und im Trockenschrank bei 50 °C über Nacht getrocknet.

### 3.2.2 Alumo- und gallosilicatische Sodalithe

Die Synthesen der alumo- und gallosilicatischen Sodalithe erfolgten ebenso auf hydrothermale Wege. Als strukturdirigierendes Agens wurde das Tetramethylammonium-Kation (TMA) eingesetzt. Wird dieses als Hydroxid verwendet, ist die Zugabe einer weiteren Base nicht notwendig. Im Gegensatz dazu kristallisiert der Hydro-Sodalith ohne die Anwesenheit einer strukturdirigierenden Spezies. Dafür ist allerdings eine hohe Natriumhydroxid-Konzentration erforderlich.

Während die Kristallisation des alumosilicatischen TMA-Sodaliths stets aus einer klaren Precursor-Lösung erfolgt, lassen sich durch die Verwendung von Kaolinit als Vorstufe zum Hydroxy-Sodalith ausschließlich trübe Synthesegele beobachten. Um eine klare Syntheselösung für den TMA-Sodalith zu erhalten, werden zunächst 2/3 der SDA-Menge und des Wassers in einem Becherglas auf 50 °C erhitzt. Unter heftigem Rühren wird das Tetraalkoxysilan durch eine Spritzenpumpe kontinuierlich zugetropft, so dass es vollständig hydrolysiert. In eine zweite Lösung aus den restlichen Mengen des SDAs und des Wassers wird das Aluminiumisopropoxid bzw. Galliumoxid oder -sulfat bei einer Temperatur von 70 °C unter heftigem Rühren portionsweise zugegeben. Die vollständige Hydrolyse des Aluminiumisopropoxids ist erreicht, sobald die Lösung klar geworden ist. Im Fall der Galliumverbindungen werden milchig trübe Suspensionen erhalten. Nachdem beide Lösungen auf Raumtemperatur abgekühlt sind, wird die zweite Lösung vorsichtig und sehr langsam in die erste gegeben und bis zur Homogenität gerührt.

Die Synthesegele für den ersten Hydroxy-Sodalith-Ansatz (Na-AlSi-SOD\_1) werden durch die portionsweise Zugabe von feinpulvrigem Kaolinit in 40 %ige Natriumhydroxid-Lösung und anschließende Homogenisierung hergestellt.

Man erhält ein ockerfarbenes viskoses Gel. Für den zweiten Ansatz (Na-AlSi-SOD\_2) wird  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopulver in 40 %ige NaOH eingerührt. Anschließend wird das Wasser zugegeben und die gefällte Kieselsäure portionsweise eingerührt, bis ein homogenes, leicht milchiges Synthesegel entstanden ist. Mit Tefloneinsätzen ausgestattete Stahlautoklaven werden bis zu einem Füllstand von 90 % mit den Synthesemischungen befüllt und zur Synthese in einen Umluftofen gestellt. Die Parameter der einzelnen Syntheseansätze sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.2: Zusammensetzungen und Syntheseparameter der Alumo- und Gallo-silicat-Sodalith-Synthesen unter hydrothermalen Bedingungen und deren Teilchengrößen (bestimmt aus REM-Aufnahmen).

Ansatz	Zusammensetzung	<i>T</i> / K	<i>t</i> / d	<i>d</i> / $\mu$ m
TMA-AlSi-SOD_01	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	14	3-10
TMA-GaSi-SOD_01	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	3	3-6
TMA-GaSi-SOD_02	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Ga <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	3	1-3
Na-AlSi-SOD_01	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> : 6 NaOH 20 H <sub>2</sub> O	493	1	10
Na-AlSi-SOD_02	SiO <sub>2</sub> : 0.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3 NaOH : 10 H <sub>2</sub> O	493	1	10

a) SiO<sub>2</sub>-Quelle: gefällte Kieselsäure, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Quelle:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopulver

Die Aufarbeitung der Synthesen erfolgt je nach Beschaffenheit der Produkte. Pulverartige Syntheseprodukte, wie sie in der Regel beim Hydroxy-Sodalith zu beobachten sind, können durch Filtration und mehrfaches Waschen mit destilliertem Wasser isoliert werden. Liegen kolloidale Suspensionen vor, so muss zunächst zentrifugiert werden, um die Nanokristalle von der Syntheselösung zu trennen. Durch wiederholtes Redispergieren und Zentrifugieren wird das Produkt anschließend neutral gewaschen. Die Syntheseprodukte werden im Exsikkator über Blaugel für 24 Stunden getrocknet.

Um den Hydroxy-Sodalith in die Hydro-Sodalith-Form zu überführen, werden 15 g Na-AlSi-SOD gemörsert und portionsweise in 150 ml dest. H<sub>2</sub>O eingerührt. Die Mischung wird in einem 180-ml-Autoklaven für 24 Stunden bei 403 K in den Ofen gestellt. Ein Ansatz der gleichen Menge (15 g) wird in einem Rundkolben mit Rückflusskühler für 24 Stunden auf 383 K erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Dekantieren der überstehenden Flüssigkeit und mehrfaches Waschen des Produktes mit dest. H<sub>2</sub>O. Nach dem Trocknungsprozess an Luft werden feinpulvrige Feststoffe erhalten.



### 3.2.3 Permanentsubstrate als Membranträger

Als Permanentsubstrate für die Sodalith-Filme wurden poröse Keramikscheiben aus  $\alpha$ -Aluminiumoxid, die vom Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V. (HITK) bezogen wurden, verwendet.

Die runden Keramikscheiben besitzen Abmessungen von etwa einem Millimeter Dicke und 18 mm im Durchmesser. Sie sind aus drei Schichten mit einer hierarchischen Porenstruktur aufgebaut, die eine Verminderung des Flusses in Permeationsexperimenten verhindern soll. Die makroporöse Hauptschicht ist 1 mm dick und besitzt mikrometergroße Poren. Die auf diese Schicht einseitig aufgetragenen beiden Schichten sind von nur jeweils 10  $\mu\text{m}$  Dicke. Während die Deckschicht Mesoporen besitzt, die im Durchmesser durchschnittlich bei 70 nm liegen, sind die Poren der mittleren Schicht weitaus größer. In Abbildung 3.3 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Keramikscheibe im Querschnitt gezeigt.

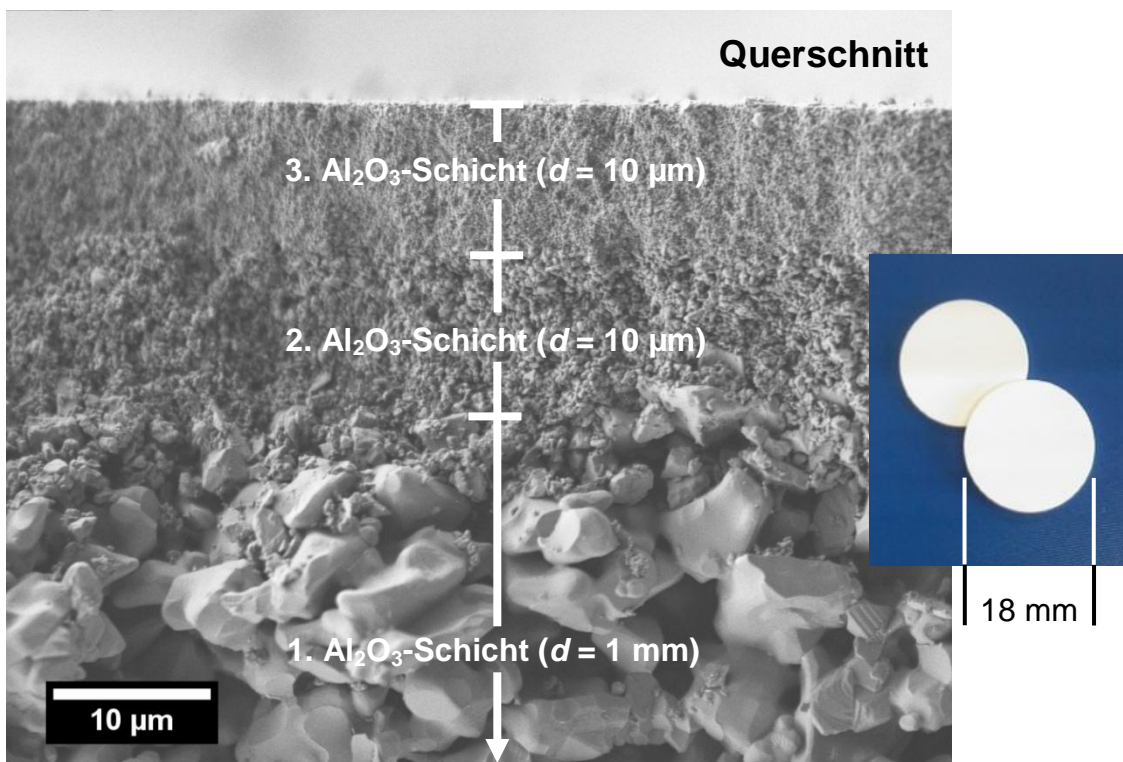


Abbildung 3.3: REM-Bild einer  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikscheibe im Querschnitt und ein Foto solcher Membranscheiben.

Die Herstellung der Hauptträgerschicht solcher Keramik-Membranscheiben erfolgt durch kaltes isostatisches Pressen von Keramikpulvern oder durch Giessen bzw. Extrudieren einer Keramiksuspension oder -paste. Die mechanische Stabilität des jeweiligen Formkörpers wird durch Sintern bei



hohen Temperaturen erreicht. Die weiteren, nur noch einige Mikrometer dünnen Schichten werden durch Dip- oder Spin-Coating von fein dispersen Keramikpartikeln aufgebracht. Das abschließende Trocknen, Calcinieren und Polieren führt zu den für das Aufbringen der Zeolith-Schicht einsatzbereiten Permanentträgern.

Die porösen Keramikscheiben wurden sowohl durch Dipcoating und elektrostatische Adhäsion mit Nanokristallen beschichtet als auch direkt in Hydrothermalsynthesen zur Erzeugung von Zeolith-Filmen eingesetzt. Aufgrund der Anwendung der Zeolith-beschichteten Keramikträger als Membranen würde eine doppelseitige Beschichtung eine starke Behinderung des Flusses zur Folge haben. Es ist daher wichtig, die makroporöse Unterseite des Trägers während der Beschichtung und der Aufkristallisation zu schützen. Zu diesem Zweck wurden Halterungen aus Teflon entwickelt, die in Abbildung 3.4 dargestellt sind (Konstruktionsplan in Anhang A 4). Für die Beschichtungen mit Nanokristallen genügt ein einfacher Halter, der am Kopfende in einen Dipcoater eingespannt werden kann und in dessen Schwalbenschwanzkerbe die Keramikscheibe eingeschoben wird.



Abbildung 3.4: Membranscheibenhalterungen aus Teflon; die Keramikscheiben werden seitlich in eine Schwalbenschwanzkerbe geschoben.

Für die zweistufigen Kristallisationsversuche unter hydrothermalen Bedingungen ist es wichtig, dass die in der Syntheselösung entstehenden Kristallisationskeime bzw. Kristalle sich nicht auf dem Träger abscheiden können, sondern dass ein homogenes Wachstum der auf das Substrat aufgetragenen Nanokristalle erfolgen kann. Um das zu realisieren, wurde ein Halter verwendet, in den die Keramikscheiben in einem Winkel von  $75^\circ$

eingespannt werden können. Zusätzlich ist es möglich, zwei Scheiben gleichzeitig einzusetzen, um etwa Unterschiede in der Kristallisation ungleich beschichteter Träger unter denselben Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Der Halter wurde für die Verwendung in einem 30-ml-Teflon-Einsatz konzipiert.

### 3.3 Präparation von Sodalith-Membranen

Um im Folgenden für mehr Übersicht bei der Präparation von Sodalith-Filmen zu sorgen, wird noch einmal das Schema aus Kapitel 1 (Abbildung 1.1, S. 5) aufgegriffen.

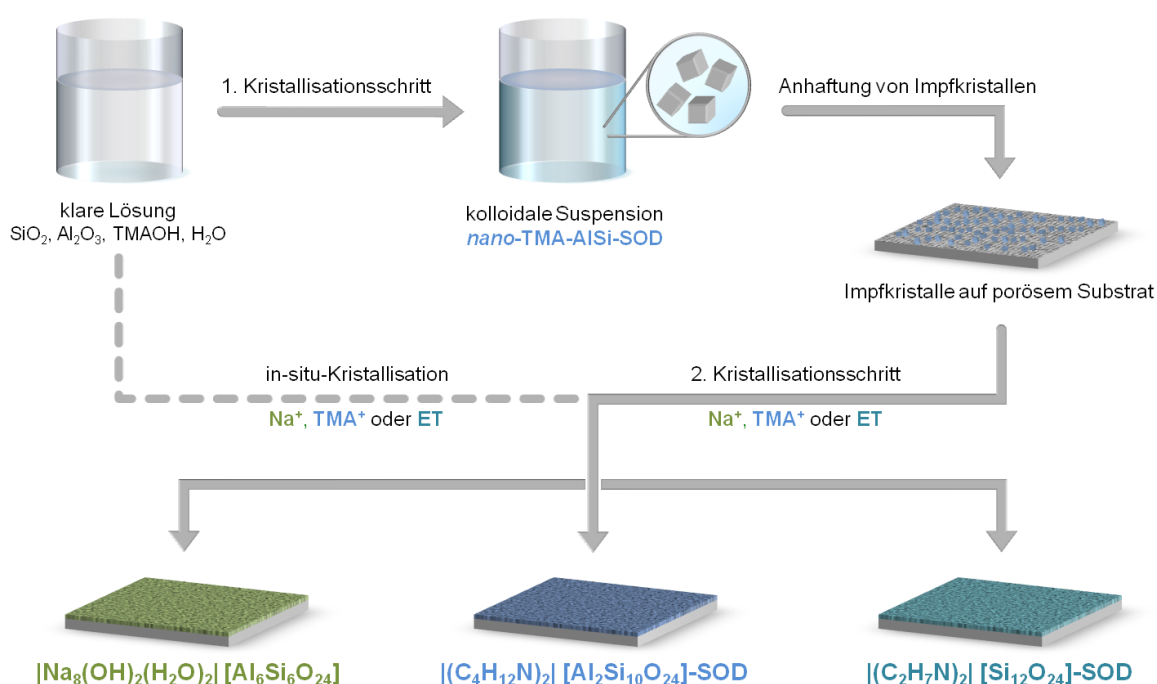


Abbildung 3.5: Präparation von Sodalith-Filmen mittels in-situ- und zweistufige Kristallisation. Im Fall der in-situ-Variante ändert sich die Zusammensetzung der Synthesemischung entsprechend der verwendeten SDAs.

Wie in Abbildung 3.5 ersichtlich ist, kann die Erzeugung der Filme über zwei verschiedene Wege erfolgen. Die weniger aufwändige Variante, die direkte Kristallisation von Sodalith-Filmen auf porösen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramikscheiben, wird zuerst aufgegriffen. Anschließend wird die Zwei-Schritt-Technik erläutert, welche die Synthese von Sodalith-Nanopartikeln erfordert, die anschließend auf das Substrat aufgebracht werden müssen, um in einem zweiten Kristallisationsschritt zu einem dichten Film zusammenzuwachsen.

### 3.3.1 In-situ-Methode

Die direkte Kristallisation von alumosilicatischen bzw. Silica-Sodalithfilmen auf poröse  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikscheiben erfolgt unter hydrothermalen Bedingungen. Die Syntheselösungen für die verschiedenen Sodalithe werden, wie bereits in den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 beschrieben, hergestellt. Einen Unterschied gibt es allerdings im Fall der Hydroxy-Sodalith-Synthesen. Um die Kristallisation aus einer klaren Precursor-Lösung zu ermöglichen, werden als Silica- und Aluminium-Quellen Natriummetasilicat und Natriumaluminat eingesetzt. Außerdem werden optimierte Ansätze von NIEKERK et al. [27] zur in-situ-Kristallisation von Hydroxy-SOD-Membranen verwendet. Die Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen sowie die Reaktionsparameter sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Nachdem die jeweilige Syntheselösung in einen 30-ml-Autoklaveneinsatz gegeben worden ist, werden die Trägerscheiben, die in die zur Synthese vorgesehene Teflonhalterung eingespannt wurden (siehe Abbildung 2.1), vollständig in die Reaktionslösung eingetaucht. Der Autoklav wird geschlossen und für die vorgesehene Reaktionszeit in einen Umluftofen gestellt.

Tabelle 3.3: Zusammensetzungen und Reaktionsparameter für die in-situ erzeugten Sodalith-Filme.

Membran	Zusammensetzung	$T / \text{K}$	$t / \text{h}$	
TMA-AlSi-SOD_F1	$\text{SiO}_2 : 0.1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1.3 \text{ TMAOH} : 30 \text{ H}_2\text{O}$	413	3	vertikal
TMA-AlSi-SOD_F2	$\text{SiO}_2 : 0.1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1.3 \text{ TMAOH} : 30 \text{ H}_2\text{O}$	413	12	vertikal
Na-AlSi-SOD_F1	$\text{SiO}_2 : 0.2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 20 \text{ NaOH} : 200 \text{ H}_2\text{O}$	413	3	vertikal
Na-AlSi-SOD_F2	$\text{SiO}_2 : 0.2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 20 \text{ NaOH} : 200 \text{ H}_2\text{O}$	413	24	vertikal
ET-Si-SOD_F1	$\text{SiO}_2 : 25 \text{ ET} : 100 \text{ H}_2\text{O}$	433	120	vertikal
ET-Si-SOD_F2	$\text{SiO}_2 : 25 \text{ ET} : 100 \text{ H}_2\text{O}$	433	120	vertikal
ET-Si-SOD_F3	$\text{SiO}_2 : 25 \text{ ET} : 100 \text{ H}_2\text{O}$	433	120	horizontal
ET-Si-SOD_F4	$\text{SiO}_2 : 25 \text{ ET} : 100 \text{ H}_2\text{O}$	433	168	vertikal

Zur Aufarbeitung wird zunächst die gesamte Teflonhalterung aus der Reaktionslösung gezogen und mit destilliertem Wasser abgespült. Die Membranscheiben werden sehr vorsichtig aus der Halterung entfernt und gründlich von allen Seiten mit Wasser gespült. Anschließend werden die Scheiben im Exsikkator über Blaugel und bei Atmosphärendruck für 24 Stunden getrocknet.

### 3.3.2 Kristallisation in mehreren Schritten

Wie bereits in Abbildung 3.5 (siehe Kapitel 3.3) erläutert, wird neben der direkten Kristallisation, die nur einen einzigen Schritt erfordert, auch die mehrstufige Präparation von Sodalith-Filmen eingesetzt. Der erste von zwei Kristallisationsschritten beinhaltet die Synthese von Zeolith-Nanokristallen, welche sich durch verschiedene Methoden auf den Permanentsubstraten abscheiden lassen. Bei der anschließenden Erzeugung einer zeolithischen Schicht durch Wachstum der aufgetragenen Keime handelt es sich um den zweiten Kristallisationsschritt.

#### 3.3.2.1 Synthese von Zeolith-Nanokristallen

Die Synthese zeolithischer Nanokristalle wird auf hydrothermale Weise, durch Mikrowellen-assistierte Hydrothermalsynthese und unter milderen Bedingungen bei Atmosphärendruck realisiert.

#### Hydrothermalsynthesen

Die Herstellung der Synthesegele bzw. der klaren Syntheselösungen erfolgt nach den gleichen Verfahren, wie sie bereits in den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 beschrieben wurden. Zur Verringerung der Kristallitgröße wird die Synthesedauer im Vergleich zu den Synthesen für kristalline Pulver herabgesetzt. In Tabelle 3.4 sind die Zusammensetzungen und Reaktionsparameter der Hydrothermalsynthesen von Zeolith-Nanokristallen und deren resultierende Kristallitgrößen dargestellt.

Die Aufarbeitung der Silica-Sodalith-Ansätze erfolgt aufgrund der Beschaffenheit der Proben – zu beobachten sind sowohl ein Bodensatz wie auch wenige suspendierte Teilchen (sehr schwacher Tyndall-Effekt) – durch Sedimentation und Zentrifugation. Zur Sedimentation wird das Produktgemisch nach der Reaktion mit destilliertem Wasser stark verdünnt und mit Ultraschall behandelt. Nach Einfüllen in ein spezielles konisch zulaufendes 1-l-Sedimentiergefäß wird die überstehende Flüssigkeit nach 24-48 Stunden abdekantiert und abzentrifugiert. Das Produkt wird mehrmals in Wasser redispergiert und erneut abzentrifugiert. Anschließend erfolgt die Trocknung im Exsikkator über Blaugel und bei Atmosphärendruck für 24 Stunden.

Die Aufarbeitung homogener kolloidaler Suspensionen im Fall der Verwendung von Tetraalkylammonium-Kationen als strukturdirigierende Agenzien erfolgt allein durch Zentrifugation. Das durch mehrmals wiederholtes Redispergieren und Zentrifugieren neutral gewaschene Produkt erfährt den oben beschriebenen Trocknungsprozess.

Tabelle 3.4: Zusammensetzungen und Parameter der Hydrothermalsynthesen von Zeolith-Nanokristallen und die resultierenden Teilchengrößen (berechnet mittels SCHERRER-Gleichung aus der Reflexverbreiterung im XRD).

Ansatz	Zusammensetzung	$T / K$	$t / h$	$d / nm$
TR-Si-SOD_02	SiO <sub>2</sub> : 0.54 TR : 0.03 NaOH : 8.9 H <sub>2</sub> O	443	240	50 nm + 13.5 $\mu m$
ET-Si-SOD_02	SiO <sub>2</sub> : 5 ET : 10 H <sub>2</sub> O	433	96	50 nm + 12.5 $\mu m$
TMA-AlSi-SOD_02	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 40 H <sub>2</sub> O	448	12	— <sup>a)</sup>
TMA-AlSi-SOD_03	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 40 H <sub>2</sub> O	448	24	11
TMA-AlSi-SOD_04	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 40 H <sub>2</sub> O	448	42	28
TMA-AlSi-SOD_05	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 40 H <sub>2</sub> O	448	48	35
TMA-AlSi-SOD_06	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 40 H <sub>2</sub> O	448	55	52
TMA-AlSi-SOD_07	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 40 H <sub>2</sub> O	448	65	72
TMA-AlSi-SOD_08	SiO <sub>2</sub> : 0.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.3 TMAOH : 30 H <sub>2</sub> O	443	12	— <sup>a)</sup>
TMA-AlSi-SOD_09	SiO <sub>2</sub> : 0.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.3 TMAOH : 30 H <sub>2</sub> O	443	18	4
TMA-AlSi-SOD_10	SiO <sub>2</sub> : 0.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.3 TMAOH : 30 H <sub>2</sub> O	443	24	23
TMA-AlSi-SOD_11	SiO <sub>2</sub> : 0.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.3 TMAOH : 30 H <sub>2</sub> O	443	30	34
TMA-AlSi-SOD_12	SiO <sub>2</sub> : 0.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.3 TMAOH : 30 H <sub>2</sub> O	443	36	38
TMA-AlSi-SOD_13	SiO <sub>2</sub> : 0.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.3 TMAOH : 30 H <sub>2</sub> O	443	42	41
TMA-AlSi-SOD_14	SiO <sub>2</sub> : 0.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.3 TMAOH : 30 H <sub>2</sub> O	443	48	52
TMA-AlSi-SOD_15	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.3 TMAOH : 30 H <sub>2</sub> O	443	24	19
TMA-AlSi-SOD_16	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.3 TMAOH : 30 H <sub>2</sub> O	443	28	26
TMA-AlSi-SOD_17	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.3 TMAOH : 30 H <sub>2</sub> O	443	32	34
TMA-AlSi-SOD_18	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.3 TMAOH : 30 H <sub>2</sub> O	443	48	53
TMA-AlSi-SOD_19	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	72	32
TMA-AlSi-SOD_20	SiO <sub>2</sub> : 0.05 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	48	25
TMA-AlSi-SOD_21	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 30 H <sub>2</sub> O	448	48	56
TMA-AlSi-SOD_22	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	448	48	37
TMA-AlSi-SOD_23	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 50 H <sub>2</sub> O	448	48	— <sup>a)</sup>
TMA-AlSi-SOD_24	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 50 H <sub>2</sub> O	448	168	— <sup>a)</sup>
TMA-AlSi-SOD_25	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 50 H <sub>2</sub> O	448	288	134
TMA-GaSi-SOD_03	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	24	— <sup>b)</sup>
TMA-GaSi-SOD_04	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	48	— <sup>b)</sup>
TMA-GaSi-SOD_05	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	72	— <sup>b)</sup>

Fortsetzung Tabelle 3.4

Ansatz	Zusammensetzung	$T / K$	$t / h$	$d / nm$
TMA-GaSi-SOD_06	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Ga <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	24	— b)
TMA-GaSi-SOD_07	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Ga <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	48	— b)
TMA-GaSi-SOD_08	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Ga <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	72	— b)
TMA-GaSi-SOD_09	SiO <sub>2</sub> : 0.1 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	24	— b)
TMA-GaSi-SOD_10	SiO <sub>2</sub> : 0.1 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	40	— b)
TMA-GaSi-SOD_11	SiO <sub>2</sub> : 0.1 Ga <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	24	— b)
TMA-GaSi-SOD_12	SiO <sub>2</sub> : 0.1 Ga <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	40	— b)
Na-AlSi-SOD_03	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> : 2 NaOH 6.7 H <sub>2</sub> O	403	168	— b)
Na-AlSi-SOD_04	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> : 2 NaOH 6.7 H <sub>2</sub> O	423	168	— b)
Na-AlSi-SOD_05	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> : 2 NaOH 6.7 H <sub>2</sub> O	443	168	— b)
Na-AlSi-SOD_06	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> : 4 NaOH 13.3 H <sub>2</sub> O	403	168	— b)
Na-AlSi-SOD_07	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> : 4 NaOH 13.3 H <sub>2</sub> O	423	168	— b)
Na-AlSi-SOD_08	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> : 4 NaOH 13.3 H <sub>2</sub> O	443	168	— b)
Na-AlSi-SOD_09	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> : 4 NaOH 13.3 H <sub>2</sub> O	443	336	— b)
Na-AlSi-SOD_10	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> : 4 NaOH 13.3 H <sub>2</sub> O	463	168	— b)
Na-AlSi-SOD_11	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> : 6 NaOH 20 H <sub>2</sub> O	403	168	— b)
Na-AlSi-SOD_12	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> : 6 NaOH 20 H <sub>2</sub> O	403	336	— b)
Na-AlSi-SOD_13	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> : 6 NaOH 20 H <sub>2</sub> O	423	168	— b)
Na-AlSi-SOD_14	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> : 6 NaOH 20 H <sub>2</sub> O	443	168	— b)
Na-AlSi-SOD_15	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> : 6 NaOH 20 H <sub>2</sub> O	443	336	— b)
Na-AlSi-SOD_16	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> : 6 NaOH 20 H <sub>2</sub> O	463	168	— b)
Na-AlSi-SOD_17	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> : 6 NaOH 20 H <sub>2</sub> O	493	1	112
Na-AlSi-SOD_18 <sup>c)</sup>	SiO <sub>2</sub> : 0.86 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.36 NaOH : 0.15 H <sub>2</sub> O	493	24	— b)
Na-AlSi-SOD_19 <sup>d)</sup>	SiO <sub>2</sub> : 0.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3 NaOH : 17.5 H <sub>2</sub> O	493	10	— b)
Na-AlSi-SOD_20 <sup>d)</sup>	SiO <sub>2</sub> : 0.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3 NaOH : 17.5 H <sub>2</sub> O	493	3	— b)
TPA-Si-SOD_01 <sup>e)</sup>	SiO <sub>2</sub> : 0.39 TPAOH : 19.5 H <sub>2</sub> O	453	12	— a)
TPA-Si-SOD_02 <sup>e)</sup>	SiO <sub>2</sub> : 0.39 TPAOH : 19.5 H <sub>2</sub> O	453	24	20

a) amorph (XRD)

b) Teilchengröße liegt im Mikrometerbereich

c) SiO<sub>2</sub>-Quelle: TMOS, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Quelle: Al(OiPr)<sub>3</sub>d) SiO<sub>2</sub>-Quelle: gefällte Kieselsäure, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Quelle: α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopulvere) SiO<sub>2</sub>-Quelle: TEOS

### Mikrowellen-assistierte Hydrothermalsynthesen (MAHS)

Im Gegensatz zu den Hydrothermalsynthesen in Stahlautoklaven werden die Mikrowellengefäße laut Herstellerempfehlung nur zur Hälfte gefüllt. In Tabelle 3.5 sind die Zusammensetzungen, Reaktionsparameter und resultierenden Partikelgrößen der Mikrowellen-assistierten Hydrothermalsynthesen zusammengefasst. Bei den zweistufigen Synthesen werden die Mikrowellenleistung ( $P_1 = 250$  W,  $P_2 = 400$  W) und die Temperatur verändert.

Tabelle 3.5: Zusammensetzungen und Parameter der Mikrowellen-assistierten Hydrothermalsynthesen von Zeolith-Nanokristallen und die resultierenden Teilchengrößen (berechnet mittels SCHERRER-Gleichung aus der Reflexverbreiterung im XRD).

Ansatz	Zusammensetzung	$T_1$ / K	$T_2$ / K	$t_1$ / min	$t_2$ / h	$d$ / nm
TPA-Si-MFI_03	SiO <sub>2</sub> : 0.39 TPAOH : 19.5 H <sub>2</sub> O	353	453	90	0.3	230
TMA-AlSi-SOD_26	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 40 H <sub>2</sub> O	373	443	90	12	-
TMA-AlSi-SOD_27	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 40 H <sub>2</sub> O	373	443	90	24	35
TMA-AlSi-SOD_28	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 40 H <sub>2</sub> O	373	443	90	32	31
TMA-AlSi-SOD_29	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 40 H <sub>2</sub> O	373	443	90	40	29
TMA-AlSi-SOD_30	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 40 H <sub>2</sub> O	373	443	90	48	29
TMA-AlSi-SOD_31	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 40 H <sub>2</sub> O	373	443	90	56	36
TMA-AlSi-SOD_32	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 40 H <sub>2</sub> O	373	443	90	64	43
TMA-AlSi-SOD_33	SiO <sub>2</sub> : 0.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.1 TMAOH : 40 H <sub>2</sub> O	373	443	90	72	41

Die Reaktionsprodukte werden wie bei den Hydrothermalsynthesen gemäß der Beschaffenheit der Proben (Feststoffe bzw. kolloidale Suspensionen) aufgearbeitet.

### Synthesen unter Atmosphärendruck

Die Synthesen unter Atmosphärendruck und bei Temperaturen von 323-393 K führen zu kolloidalen Suspensionen als Reaktionsprodukte und werden dementsprechend aufgearbeitet. Diese Art der Synthese erlaubt die Entnahme von Proben während der Synthese. Diese erfolgt entweder manuell mit einer 5-ml-Transferpette oder vollautomatisch mit dem in Abbildung 3.6 dargestellten Aufbau.



Abbildung 3.6: Synthese von Zeolith-Nanokristallen unter Atmosphärendruck mit automatischer Probenentnahme.

Die volumen- und zeitgesteuerte Entnahme der Proben wird durch eine Peristaltik-Pumpe vom Typ REGLO *Digital* der Firma ISMATEC realisiert. Eine Rückpumpfunktion sorgt dafür, dass die Syntheselösung, die sich nach der Probenentnahme noch in der Schlauchleitung befindet, zurück ins Synthesegefäß geführt wird. Hinter die Pumpe ist eine gekühlte Metallspirale geschaltet, durch welche die entnommene Probe auf Raumtemperatur abgeschreckt wird. Ein zeitgesteuertes drehbares Reservoir für Probengefäße sorgt letztendlich für den reibungslosen Ablauf der vollautomatischen Probenentnahme. Das in Abbildung 3.7 dargestellte Schema verdeutlicht den Aufbau der Anlage etwas übersichtlicher.



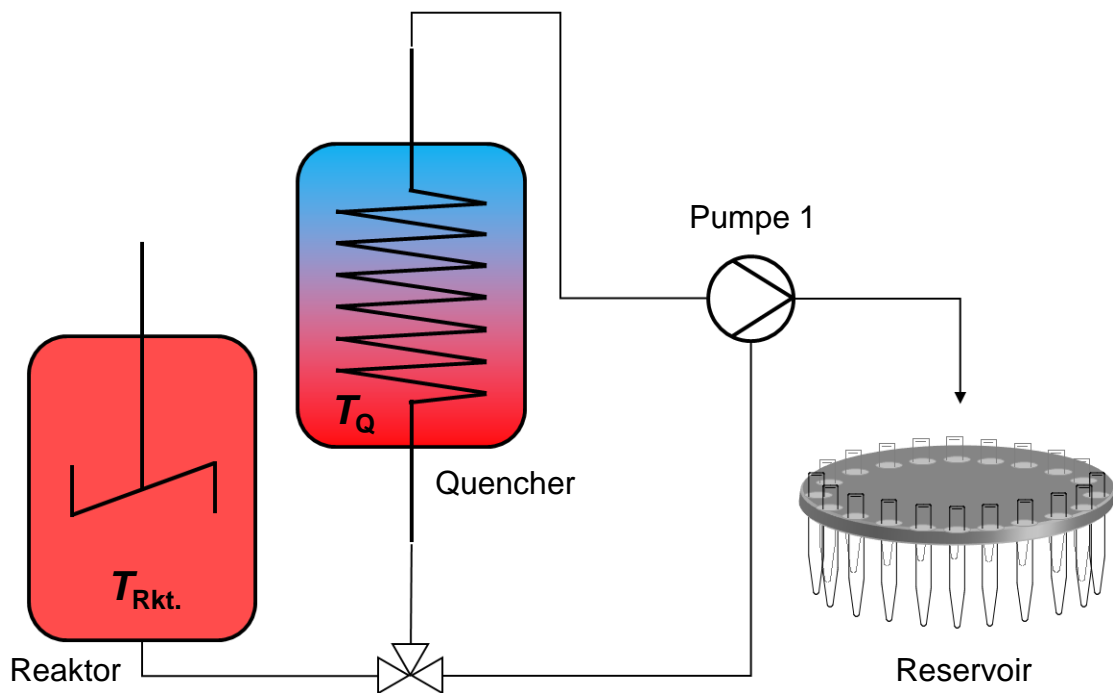


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau der Anlage zur Synthese von Zeolith-Nanopartikeln mit automatischer Probenentnahme.

In Tabelle 3.6 sind die Zusammensetzungen und Parameter der Synthesen unter milden Bedingungen aufgelistet. Die Kristallisationszeiten und Partikelgrößen der einzelnen Proben sind im Anhang A 3 zu finden. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgt auf die gleiche Weise wie bei den Hydrothermalsynthesen kolloidaler Zeolith-Suspensionen durch mehrere Zentrifugations- und Redispersionsschritte und einem nachfolgenden Trocknungsprozess.

Tabelle 3.6: Zusammensetzungen und Reaktionsparameter der Synthesen unter milden Bedingungen.

Ansatz	Zusammensetzung	$T / K$		Probenentnahme
TMA-AlSi-SOD_34	$\text{SiO}_2 : 0.07 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2.1 \text{ TMAOH} : 46.6 \text{ H}_2\text{O}$	383	gerührt	20x 5 ml, manuell
TPA-Si-MFI_04	$\text{SiO}_2 : 0.39 \text{ TPAOH} : 19.5 \text{ H}_2\text{O}$	353	statisch	200x 5 ml, automatisch

### 3.3.2.2 Zweistufige Synthese von Sodalith-Kristallen

Um zu untersuchen, ob das Kristallwachstum der Sodalith-Nanokristalle durch Verwendung eines anderen SDAs fortgesetzt werden kann, wird die zweistufige Kristallisation anhand der Synthese von Bulkmaterialien getestet, indem die hergestellten TMA-AlSi-SOD-Nanopartikel als Impfkristalle Synthesegelen mit unterschiedlichen ET/TMA-Verhältnissen zugesetzt werden. Die Syntheselösungen für die verschiedenen Sodalith-Systeme werden gemäß den in den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 beschriebenen Verfahren hergestellt. Es wird je 1 Gew.-% der Nanokristalle des Syntheseansatzes TMA-AlSi-SOD\_19 zu den Synthesemischungen gegeben. Die Synthesen erfolgen unter hydrothermalen Bedingungen. Die Reaktionsprodukte werden wie bei den Hydrothermalsynthesen in Kapitel 3.3.2.1 gemäß der Beschaffenheit der Proben (Feststoffe bzw. kolloidale Suspensionen) aufgearbeitet. Die Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen und die Syntheseparameter für den zweiten Kristallisationsschritt sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Tabelle 3.7: Zusammensetzungen und Parameter der Hydrothermalsynthesen für den zweiten Kristallisationsschritt unter Verwendung verschiedener SDAs bzw. SDA-Gemische.

Ansatz	Zusammensetzung	$T / K$	$t / h$
ET/TMA-AlSi-SOD_01	SiO <sub>2</sub> : 5 ET : 10 H <sub>2</sub> O	433	12
ET/TMA-AlSi-SOD_02	SiO <sub>2</sub> : 5 ET : 10 H <sub>2</sub> O	433	24
ET/TMA-AlSi-SOD_03	SiO <sub>2</sub> : 0.018 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1.5 ET : 0.5 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	24
ET/TMA-AlSi-SOD_04	SiO <sub>2</sub> : 0.035 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : ET : TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	24
ET/TMA-AlSi-SOD_05	SiO <sub>2</sub> : 0.053 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.5 ET : 1.5 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	24
TMA-AlSi-SOD_35	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	48
TMA-AlSi-SOD_36	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	72
TMA-AlSi-SOD_37	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	168
TMA-AlSi-SOD_38	SiO <sub>2</sub> : 0.07 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.06 TMAOH : 46.6 H <sub>2</sub> O	443	240

### 3.3.2.3 Aufbringen von Zeolith-Nanokristallen auf $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik-Flachträger

Das Aufbringen der zeolithischen Nanokristalle auf die Oberflächen von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramikscheiben erfolgt durch das Dip-Coating-Verfahren oder durch elektrostatische Anhaftung.

#### Dip-Coating-Verfahren

Die gedippten Schichten wurden an einem Dip-Coater-Gerät der Firma NIMA bei einer Luftfeuchtigkeit von 70-75 % und einer Temperatur von 20-23 °C erzeugt.

Die Dip-Sole werden hergestellt, indem 2.5 Gew.-% der isolierten Nanokristalle in einer 0.1 molaren Ammoniaklösung durch Ultraschallbehandlung so lange redispergiert werden, bis eine homogene Suspension entstanden ist. Vor dem Dip-Coating-Vorgang werden die Substrate mit destilliertem Wasser gespült, um das Auftreten von Lufteinschlüssen zu vermeiden bzw. zu verringern. Die  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramikscheiben werden zum Schutz der Unterseite in die vorgesehene Teflon-Halterung eingespannt (Abbildung 3.4). Die Eintauch- und Ausziehvorgänge werden auf eine Geschwindigkeit von 60 mm min<sup>-1</sup> festgelegt. Die Haltezeit in der Suspension beträgt fünf Minuten. Nach dem Dip-Coating-Vorgang werden die beschichteten Träger im Exsikkator über Blaugel und bei Atmosphärendruck für 24 Stunden getrocknet.

#### Elektrostatische Anhaftung

Zur Aufbringung von Sodalith-Nanokristallen durch elektrostatische Anhaftung werden ausschließlich poröse  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramikscheiben verwendet. Die Sodalith-Suspensionen werden hergestellt, indem 2.5 Gew.-% der isolierten Nanokristalle in einer 0.1 molaren Ammoniaklösung durch Ultraschallbehandlung bis zur vollständigen Homogenität redispergiert werden. Der pH-Wert der hergestellten Suspension wird für den Adhäsionsprozess mit 0.1 molarer HCl eingestellt. Die Keramikscheiben werden mit destilliertem Wasser gespült, in die Teflon-Halterung eingesetzt und für fünf Minuten in die Zeolith-Suspension eingetaucht. Die Eintauch- und Ausziehgeschwindigkeiten werden bei diesem Prozess möglichst kurz gehalten. Nach Ablauf der Adhäsionszeit werden die Keramikscheiben aus der Suspension gezogen und intensiv mit viel destilliertem Wasser gespült. Die Trocknung erfolgt in einem Exsikkator über Blaugel und bei Atmosphärendruck für 24 Stunden.

### 3.3.2.4 Erzeugung von Sodalith-Filmen

Durch einen zweiten Kristallisationsschritt unter hydrothermalen Bedingungen werden auf den mit TMA-Sodalith-Nanopartikeln beschichteten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikscheiben Sodalith-Filme erzeugt. Die Syntheselösungen für die verschiedenen Sodalith-Systeme werden gemäß den in den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen und die Syntheseparameter für den zweiten Kristallisationsschritt sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst. Für die Synthesen der SOD-Filme wird die jeweilige Syntheselösung in einen 30-ml-Autoklaveneinsatz gegeben. Anschließend werden die beschichteten Trägerscheiben in die zur Synthese vorgesehene Teflonhalterung eingespannt (siehe Abbildung 3.4) und vollständig in die Reaktionslösung eingetaucht. Der Autoklav wird verschlossen und für die vorgesehene Reaktionszeit in einen Umluftofen gestellt.

Tabelle 3.8: Zusammensetzungen und Reaktionsparameter für die durch einen zweiten Kristallisationsschritt erzeugten Sodalith-Filme.

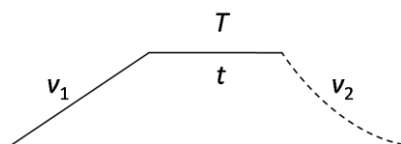
Probe	Zusammensetzung	$T / \text{K}$	$t / \text{h}$	Trägerbeschichtung
TMA-AlSi-SOD_F3	$\text{SiO}_2 : 0.1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1.3 \text{ TMAOH} : 30 \text{ H}_2\text{O}$	453	24	e.A., pH 6.5
Na-AlSi-SOD_F3	$\text{SiO}_2 : 0.2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 20 \text{ NaOH} : 200 \text{ H}_2\text{O}$	413	3	e.A., pH 6.5
Na-AlSi-SOD_F4	$\text{SiO}_2 : 0.2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 20 \text{ NaOH} : 200 \text{ H}_2\text{O}$	413	24	e.A., pH 6.5
Na-AlSi-SOD_F5	$\text{SiO}_2 : 0.2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 20 \text{ NaOH} : 200 \text{ H}_2\text{O}$	413	24	Dip-Coating
ET-Si-SOD_F5	$\text{SiO}_2 : 25 \text{ ET} : 100 \text{ H}_2\text{O}$	433	24	e.A., pH 6.5
ET-Si-SOD_F6	$\text{SiO}_2 : 25 \text{ ET} : 100 \text{ H}_2\text{O}$	433	24	e.A., pH 6.5
ET-Si-SOD_F7	$\text{SiO}_2 : 25 \text{ ET} : 100 \text{ H}_2\text{O}$	433	24	Dip-Coating
ET-Si-SOD_F8	$\text{SiO}_2 : 25 \text{ ET} : 100 \text{ H}_2\text{O}$	433	24	Dip-Coating
ET-Si-SOD_F9	$\text{SiO}_2 : 25 \text{ ET} : 100 \text{ H}_2\text{O}$	433	24	e.A., pH 2

Nach der Synthese wird zunächst die gesamte Teflonhalterung aus der Reaktionslösung gezogen und mit destilliertem Wasser abgespült. Die Membranscheiben werden sehr vorsichtig aus der Halterung entfernt und gründlich von allen Seiten mit Wasser gespült. Anschließend werden die Scheiben im Exsikkator über Blaugel und bei Atmosphärendruck für 24 Stunden getrocknet. Die Hydrothermalsynthesen der Pulvermaterialien werden so aufgearbeitet, wie es in den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 bereits beschrieben wurde.

### 3.3.3 Entfernung organischer Gastverbindungen

Die Entfernung der organischen Gastsubstanzen aus den zeolithartigen Wirtverbindungen erfolgt durch die thermische Behandlung der Hybridmaterialien. Abhängig davon, wie einfach sich die Gastentfernung gestalten lässt, erfolgen die Calcinationen durch mehr oder minder aufwändige Verfahren. Pulverförmige Materialien werden zuvor im Mörser oder mit einer Kugelmühle zerkleinert. Die weniger aufwändige Calcination in einem Muffelofen wird vorwiegend bei Materialien angewendet, deren Porenöffnungen groß genug sind (mind. Achterringfenster), um einen schnellen und weitgehend ungehinderten An- und Abtransport gasförmiger Verbindungen zu ermöglichen. Bei den engporigen Clathralithen und Clathrasilen wird diese Methode auf ihre Anwendbarkeit getestet. In Tabelle 3.9 sind die einzelnen Parameter der Calcination hergestellter Zeotypen im Muffelofen zusammengefasst. Die Calcinationsparameter für den Ethylamin-Silica-Sodalith sind in den Tabelle 3.10 Tabelle 3.11 aufgeführt. Über den Tabellen ist jeweils das verwendete Temperatur-Zeit-Programm abgebildet. Es werden Muffelöfen vom Typ N11/H (Reglertyp B150) der Firma NABERTHERM und vom Typ LM 312 (Reglertyp iTRON 16) von LINN HIGH THERM eingesetzt. Die Öfen sind in der Aufheiz- oder Abkühlrate und in der Haltezeit bei festgelegter Maximaltemperatur programmierbar.

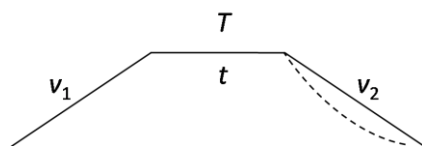
Tabelle 3.9: Temperatur-Zeit-Profil und Parameter der Calcination verschiedener Zeotypen im Muffelofen.



Probe	Atm.	$v_1$ / K min <sup>-1</sup>	$T$ / K	$t$	$v_2$ / K min <sup>-1</sup>	Farbe	XRD
EG-Si-SOD	Luft	0.1	1023	6 d	nat.	grau	$\alpha$ -Quarz
TR-Si-SOD	Luft	0.1	1023	6 d	nat.	dunkelgrau	SOD + $\alpha$ -Cristobalit
ED-Si-SOD	Luft	0.1	1023	17 h	nat.	weiß	amorph
TPA-Si-MFI	Luft	0.5	673	10 h	nat.	weiß	MFI

nat.: natürliches Abkühlen, nach beendeter Calcinationszeit wird der Ofen ausgeschaltet, die Probe kühlt bei geschlossener Ofentür auf Raumtemperatur ab

Tabelle 3.10: Temperatur-Zeit-Profil und Parameter der Calcination von Ethylamin-Silica-Sodalith im Muffelofen (einfaches  $T$ - $t$ -Programm).

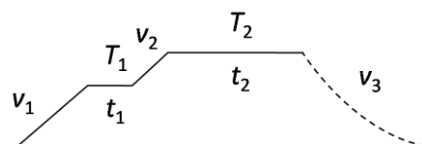


Nr.	Atm.	$v_1$ / K min <sup>-1</sup>	$T$ / K	$t$	$v_2$ / K min <sup>-1</sup>	Farbe	XRD
01	Luft	0.10	1023	6 d	nat.	schwarz-grau	SOD, a.R.
02	Luft	0.10	1173	41 h	nat.	grau	SOD, a.R.
03	Luft	0.10	1173	89 h	nat.	hellgrau	SOD, a.R.
04	Luft	0.10	1173	14 d	nat.	hellgrau	SOD, a.R.
05	Luft	0.10	1173	28 d	nat.	hellgrau	SOD, a.R.
06	Luft	0.17	1273	48 h	nat.	hellgrau	SOD, a.R.
07	Luft	0.17	1273	7 d	nat.	hellgrau	SOD, a.R.
08	Luft	0.17	1273	10 d	nat.	weiß	SOD, a.R.
09	Luft	0.33	1273	48 h	nat.	hellgrau	SOD, a.R.
10	Luft	0.50	1273	48 h	nat.	grau	SOD, a.R.
11	Luft	1.00	1273	48 h	1.00	grau	SOD, a.R.
12	Luft	2.00	1273	48 h	nat.	grau	SOD, a.R.

nat.: natürliches Abkühlen, nach beendeter Calcinationszeit wird der Ofen ausgeschaltet, die Probe kühlt bei geschlossener Ofentür auf Raumtemperatur ab

a.R.: aufgespaltene Reflexe

Tabelle 3.11: Temperatur-Zeit-Profil und Parameter der Calcination von Ethylamin-Silica-Sodalith im Muffelofen (erweitertes  $T$ - $t$ -Programm).



Nr.	Atm.	$v_1$ / K min <sup>-1</sup>	$T_1$ / K	$t_1$	$v_2$ / K min <sup>-1</sup>	$T_2$ / K	$t_2$	Farbe	XRD
13	Luft	0.08	573	24 h	0.02	943	3 d	dunkelgrau	SOD, a.R.
14	Luft	0.08	573	24 h	0.02	943	12 d	grau	SOD, a.R.
15	Luft	0.17	1273	10 d	0.17	1373	1 d	weiß	SOD, a.R.
16	Luft	0.17	1273	10 d	0.17	1373	4 d	weiß	SOD, a.R. + amorph
17	Luft	0.17	1273	10 d	0.17	1373	6 d	weiß	SOD, a.R. + amorph
18	Luft	0.17	1273	10 d	0.17	1373	8 d	weiß	SOD, a.R. + amorph
19	Luft	0.17	1273	10 d	0.17	1373	14 d	weiß	$\alpha$ -Crist. + amorph
20	Luft	1.70	1023	–	0.17	1273	6 d	hellgrau	SOD, a.R.

a.R.: aufgespaltene Reflexe

Für Calcinationen unter kontinuierlichen Gasströmen wird eine Apparatur nach dem Aufbau in Abbildung 3.8 verwendet. Die Probe wird dazu in einem Keramikscheffchen in ein Quarzglasrohr geschoben, welches durch einen Röhrenofen beheizt werden kann. Die Temperaturkontrolle erfolgt über ein an ein programmierbares Regelgerät angeschlossenes Thermoelement, das mit der Spitze zwischen der Ofenwandung und dem Quarzglasrohr installiert wird. Damit während der Calcination im Ofen eine möglichst konstante Temperatur herrscht, werden die offenen Seiten mit feuerfester Quarzwolle verschlossen. Bei Verwendung von Luft durchläuft der Gasstrom vor Eintritt in den Ofen eine Schwefelsäure-Gastrocknung.

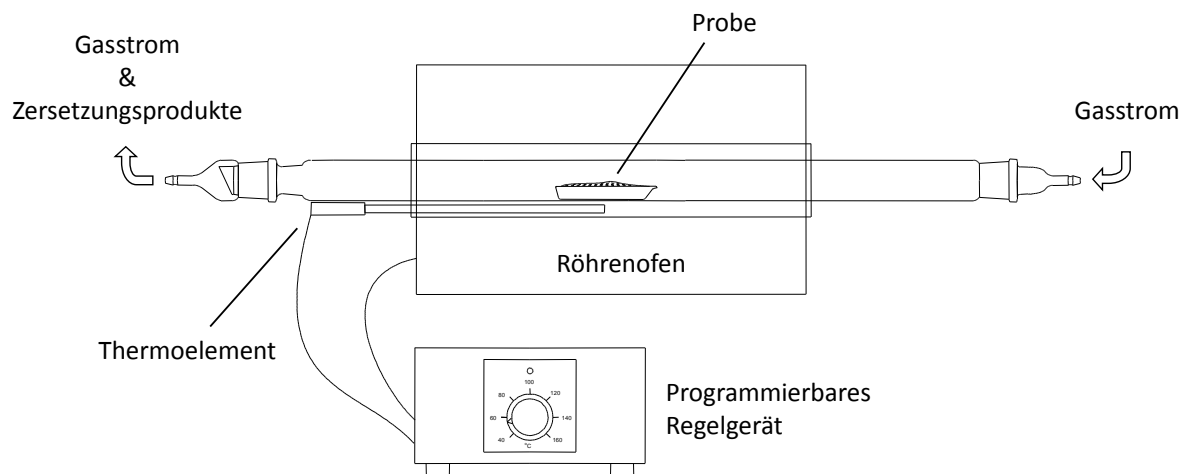


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Calcination von Ethylamin-Silica-Sodalith unter Verwendung eines kontinuierlichen Luftstroms.

Im Fall der Calcinationen mit Wasserdampf wird der Apparatur (Abbildung 3.8) der in Abbildung 3.9 gezeigte Aufbau zugeschaltet. Durch ein Ölbad wird das Wasser im Gefäß auf 90 °C erhitzt. Unter Verwendung von Argon als Trägergas wird der entstehende Wasserdampf in den Reaktionsraum geleitet. Die Calcinationsparameter sind in Tabelle 3.12 aufgeführt. Über der Tabelle ist das für diese Methode gewählte Temperatur-Zeit-Profil abgebildet.

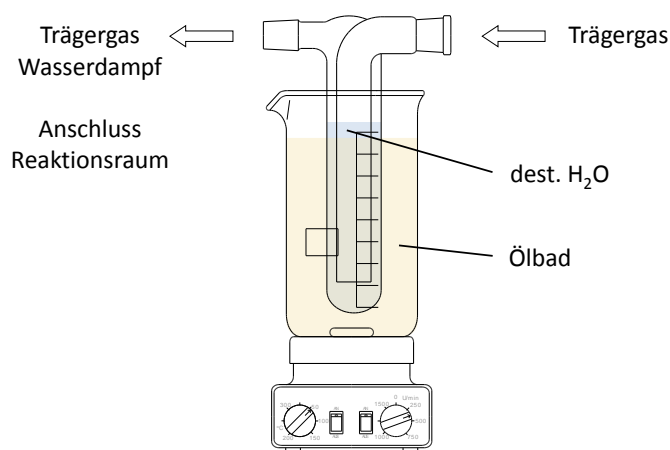
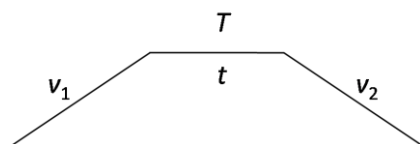


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau der Wasserdampferzeugung für die Calcinationen von ET-Si-SOD mit Wasserdampf. Über die Normschliffe kann der Aufbau direkt an das Quarzglasrohr der Calcinationsapparatur (Abbildung 3.8) angeschlossen werden.

Tabelle 3.12: Temperatur-Zeit-Profil und Parameter der Calcination von Ethylamin-Silica-Sodalith unter einem kontinuierlichen Gasstrom.



Nr.	Atm.	$v_1$ / K min <sup>-1</sup>	$T$ / K	$t$	$v_2$ / K min <sup>-1</sup>	Farbe	XRD
21	Luft	1.00	1273	14 d	1.00	weiß	SOD, a.R.
22	Luft	0.17	1273	48 h	0.50	weiß	SOD, a.R.
23	Luft	0.33	1273	48 h	0.50	weiß	SOD, a.R.
24	Luft	0.50	1273	48 h	0.50	weiß	SOD, a.R.
25	Luft	1.00	1273	48 h	1.00	weiß	SOD, a.R.
26	Luft	2.00	1273	48 h	2.00	hellgrau	SOD, a.R.
27	H <sub>2</sub> O/Ar	0.17	1273	7 d	0.17	weiß	SOD, a.R.
28	H <sub>2</sub> O/Ar	0.17	1273	48 h	0.17	weiß	SOD, a.R.

a.R.: aufgespaltene Reflexe



Für die Calcinationen unter einem vorgewärmten Sauerstoffstrom wurde ein speziell angefertigtes Quarzglasrohr verwendet (Abbildung 3.10). Das Rohr wird nur von einer Seite in den Röhrenofen geschoben. Die andere Seite wird komplett mit feuerfester Quarzwolle verschlossen. Es wird ein kontinuierlicher schwacher  $O_2$ -Strom eingestellt. Dieser durchläuft zuerst die schmale Seite des Rohres, bevor er in den eigentlichen Reaktionsraum eintritt.

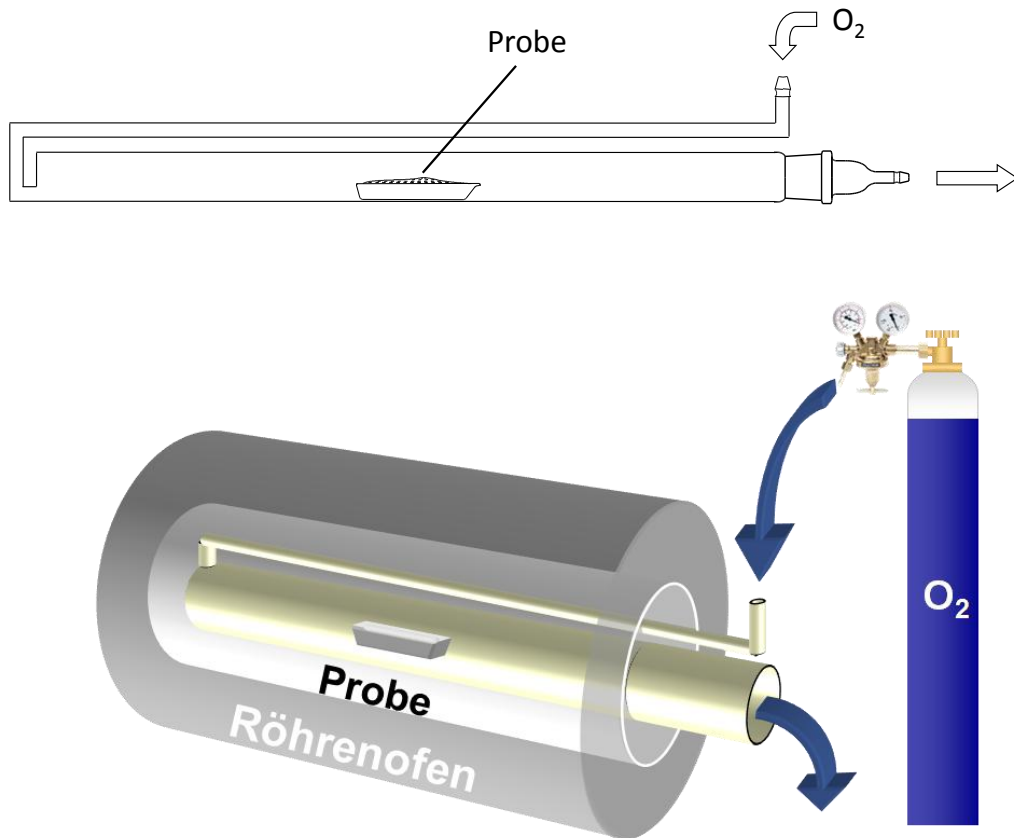
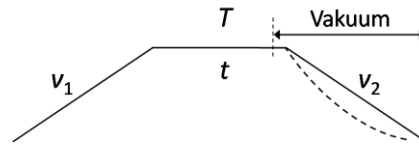


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Calcination von Ethylamin-Silica-Sodalith unter Verwendung eines vorgewärmten  $O_2$ -Stroms.

Die einzelnen Parameter für die ET-Si-SOD-Calcinationen mit dieser Methode sind in Tabelle 3.13 angegeben. Über der Tabelle ist das gewählte Temperatur-Zeit-Profil dargestellt. Optional kann der Abkühlvorgang nach der Calcinationsdauer unter Vakuum durchgeführt werden. Auf diese Weise könnte eine Einlagerung des Sauerstoffs vermieden werden. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.11 gezeigt.

Tabelle 3.13: Temperatur-Zeit-Profil und Parameter der Calcination von Ethylamin-Silica-Sodalith unter Verwendung eines vorgewärmten O<sub>2</sub>-Gasstroms.



Nr.	Atm.	$v_1$ / K min <sup>-1</sup>	$T$ / K	$t$	$v_2$ / K min <sup>-1</sup>	Atm. Abkühl.	Farbe	XRD
29	O <sub>2</sub>	0.17	1023	6 d	nat.	O <sub>2</sub>	grau	SOD, a.R.
30	O <sub>2</sub>	0.17	1023	8 d	nat.	O <sub>2</sub>	grau	SOD, a.R.
31	O <sub>2</sub>	0.17	1023	10 d	nat.	O <sub>2</sub>	hellgrau	SOD, a.R.
32	O <sub>2</sub>	0.17	1023	14 d	nat.	O <sub>2</sub>	hellgrau	SOD, a.R.
33	O <sub>2</sub>	0.17	1023	17 d	nat.	O <sub>2</sub>	weiß	SOD, a.R.
34	O <sub>2</sub>	0.17	1273	48 h	nat.	O <sub>2</sub>	weiß	SOD, a.R.
35	O <sub>2</sub>	0.17	1273	48 h	0.50	O <sub>2</sub>	weiß	SOD, a.R.
36	O <sub>2</sub>	0.33	1273	48 h	0.50	O <sub>2</sub>	weiß	SOD, a.R.
37	O <sub>2</sub>	0.50	1273	48 h	0.50	O <sub>2</sub>	weiß	SOD, a.R.
38	O <sub>2</sub>	1.00	1273	48 h	1.00	O <sub>2</sub>	weiß	SOD, a.R.
39	O <sub>2</sub>	2.00	1273	48 h	2.00	O <sub>2</sub>	weiß	SOD, a.R.
40	N <sub>2</sub>	2.00	1273	48 h	2.00	N <sub>2</sub>	schwarz	SOD
41	O <sub>2</sub>	0.50	1273	6 d	0.50	Vakuum	weiß	SOD, a.R.
42	O <sub>2</sub>	0.50	1273	3 d	0.50	Vakuum	weiß	SOD, a.R.

nat.: natürliches Abkühlen, nach beendeter Calcinationszeit wird der Ofen ausgeschaltet, die Probe kühlt bei geschlossener Ofentür auf Raumtemperatur ab

a.R.: aufgespaltene Reflexe

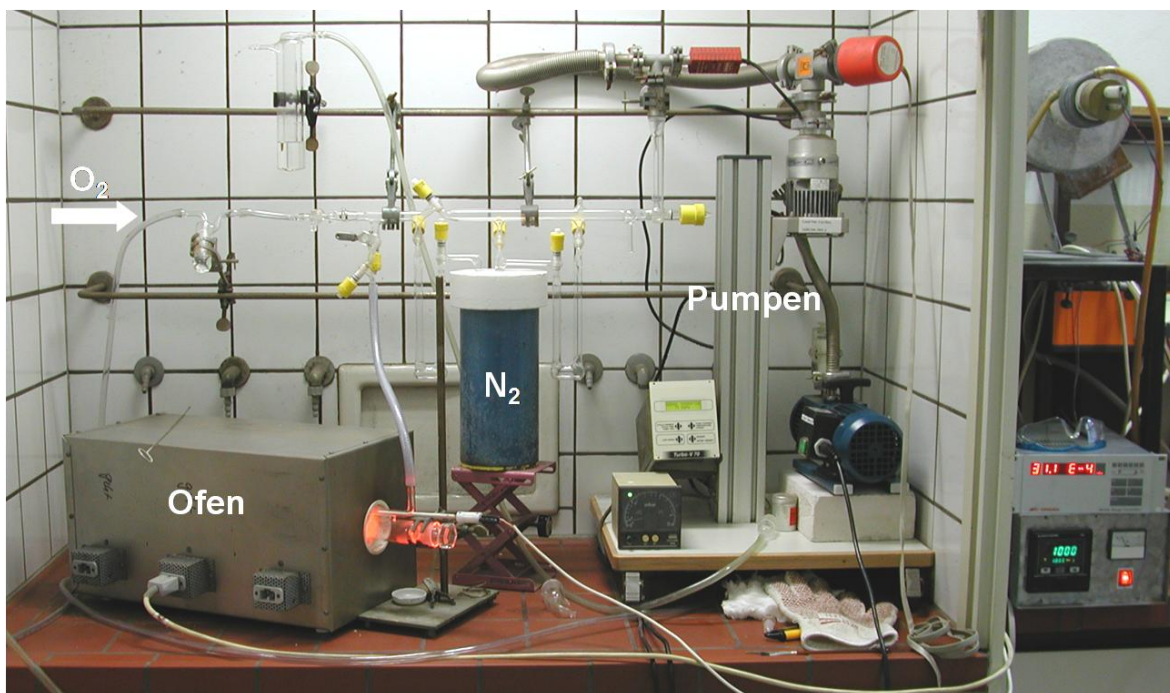
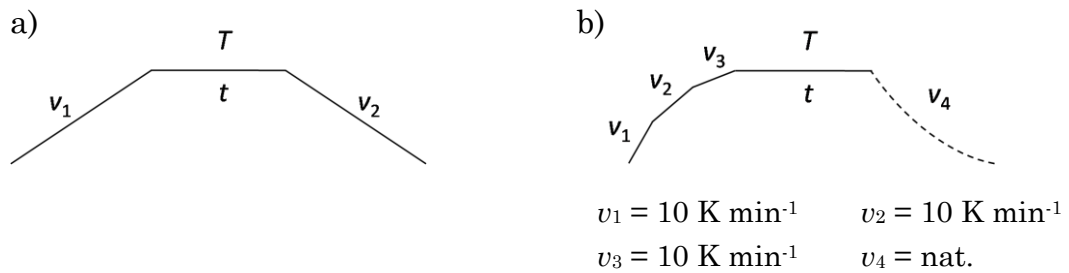


Abbildung 3.11: Aufbau der Apparatur für die Calcination von ET-Si-SOD mit vorgewärmtem Sauerstoffstrom und Abkühlvorgang unter Vakuum.

Die Calcination der TMA-AlSi-SOD-Nanokristalle erfolgte bei milderer Temperatur und unter Einsatz der bereits bei ET-Si-SOD verwendeten Methoden. Um die Zersetzung des Wirtmaterials zu verhindern, wird der Aufheizvorgang bei einigen Calcinationsexperimenten über drei Raten gesteuert. Die Parameter der Calcinationen sind in Tabelle 3.14 zusammengestellt. Über der Tabelle befinden sich die Temperatur-Zeit-Profile.

Tabelle 3.14: Temperaturprofile und Parameter der Calcination von TMA-AlSi-SOD-Nanokristallen mit den verschiedenen Calcinationstechniken.



Nr. Methode	Atm.	$v_1$ / $\text{K min}^{-1}$	$T$ / $\text{K}$	$t$	$v_2$ / $\text{K min}^{-1}$	Farbe	XRD
01 Muffel <sup>a)</sup>	Luft	0.08	430	48 h	1.00	gelb	amorph
02 Gasstrom <sup>a)</sup>	Luft	0.08	430	48 h	nat.	gelb	amorph
03 vorgewärmter Gasstrom <sup>a)</sup>	O <sub>2</sub>	0.08	430	48 h	1.00	gelb	amorph
04 Gasstrom <sup>b)</sup>	Luft	s.o.	430	7 d	s.o.	orange	SOD
05 Gasstrom <sup>b)</sup>	Luft	s.o.	430	14 d	s.o.	gelb	SOD
06 Gasstrom <sup>b)</sup>	Luft	s.o.	430	21 d	s.o.	schwach gelb	SOD
07 Gasstrom <sup>b)</sup>	Luft	s.o.	430	28 d	s.o.	schwach gelb	SOD
08 Gasstrom <sup>b)</sup>	Luft	s.o.	430	35 d	s.o.	schwach gelb	SOD
09 Gasstrom <sup>b)</sup>	Luft	s.o.	430	42 d	s.o.	schwach gelb	SOD
10 Gasstrom <sup>a)</sup>	H <sub>2</sub> O/Ar	0.17	500	7 d	0.17	schwarz	SOD
11 Gasstrom <sup>a)</sup>	H <sub>2</sub> O/Ar	0.50	750	48 h	0.50	schwarz	SOD

nat.: natürliches Abkühlen, nach beendeter Calcinationszeit wird der Ofen ausgeschaltet, die Probe kühlt bei geschlossener Ofentür auf Raumtemperatur ab

### **3.4 Präparation von mikroporösen Replika laserstrukturierter Template**

Die laserstrukturierten Template wurden von Herrn Falk Heinroth im Rahmen seiner Doktorarbeit in Zusammenarbeit mit Herrn Carsten Reinhardt und Herrn Sven Passinger aus dem Arbeitskreis von Prof. Chichkov vom Laser Zentrum Hannover (LZH) hergestellt. Als Resistmaterial wurde SU-8 mit der Bezeichnung GM1060 der Firma GERSTELTEC (Pully, Schweiz) verwendet. Der Resist wird auf ein Deckgläschen mit der gewünschten Dicke durch einen Spin-Coating Prozess aufgetragen und anschließend bei 338 K für 5 min behandelt. Die so präparierte Probe kann dann durch die sogenannte 2-Photonen-Polymerisation (2PP) strukturiert werden [210]. Das verwendete System gibt Laserpulse im Bereich von 80 fs mit einer Wellenlänge von 780 nm und einer Wiederholungsrate von 80 MHz ab. Nach der Strukturierung wird der Resist bei 368 K für 5 min nachbehandelt und anschließend das unbelichtete Material mit 1-Methoxy-2-propylacetat entfernt. Nach dem Spülen mit Isopropanol können die Proben bei Raumtemperatur getrocknet werden.

#### **3.4.1 Aufbringen von Zeolith-Nanokristallen auf laserstrukturierte Template**

Die strukturierten Polymere werden mit einem Dip-Coater in eine mit HCl auf pH 6 eingestellte, methanolische Suspension von TMA-AlSi-SOD-Nanokristallen getaucht. Die Dipgeschwindigkeit wird auf  $40 \text{ mm min}^{-1}$  festgelegt und eine Haltezeit am tiefsten und höchsten Punkt von 60 s gewählt. Die Dip-Coating Prozedur wird 12 Mal wiederholt und anschließend das Produkt bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck im Exikkator über einer gesättigten  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung getrocknet.

#### **3.4.2 Entfernung organischer Templat- und Gastverbindungen**

Zur Zersetzung und Entfernung des organischen Polymers durch Calcination der Proben bei einer Temperatur von 773 K ist eine bestimmte Aufheizgeschwindigkeit nicht notwendig. Aufgrund erschwelter Diffusion erfordert die Entfernung des SDAs aus den Mikroporen der Silicalit-1-Nanokristalle allerdings eine geringere Aufheizrate. Es liegt nahe, beide Vorgänge in einem Schritt zu koppeln. Die Filme werden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $1 \text{ K min}^{-1}$  erhitzt und bei einer Temperatur von 773 K 1 h an Luft calciniert.

## 3.5 Analytische Methoden

### 3.5.1 Bestimmung der Teilchengröße und -größenverteilung

Die Bestimmung der Teilchengröße und -größenverteilung von nanokristallinen Proben erfolgte mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM). Zusätzlich wurde die Partikelgröße aus der Linienverbreiterung der Reflexe im Röntgen-Diffraktogramm mithilfe der Scherrer-Gleichung berechnet. Da die theoretischen Grundlagen dieser Methoden bereits vielfach beschrieben wurden [221-224], soll im Folgenden gezielter auf die Vergleichbarkeit der aus den verschiedenen Methoden resultierenden Teilchengrößen und auf die Probenvorbereitung eingegangen werden.

#### 3.5.1.1 Dynamische Lichtstreuung

In einem Flüssigmedium dispergierte Teilchen werden von einer Solvathülle und im Fall geladener Partikel zusätzlich von Ionen umgeben. Wird eine solche Probe in einen Laserstrahl gebracht, kommt es an den solvatisierten Teilchen zur Streuung des Lichts. Durch die Brownsche Molekularbewegung ändern sich ständig die Abstände der Streuzentren zueinander. Da sich die Teilchen abhängig von ihrer Größe zusätzlich unterschiedlich schnell im Medium bewegen, kommt es bei der Erfassung des gestreuten Lichts zu Intensitätsschwankungen. Durch eine Autokorrelationsfunktion können aus diesen Fluktuationen Informationen über die Geschwindigkeit der Teilchen in einem bestimmten Zeitintervall erhalten werden. Mit dem sich daraus ergebenden Diffusionskoeffizienten und der Viskosität des Lösungsmittels kann über die Stokes-Einstein-Beziehung (3.1) der hydrodynamische Radius der gemessenen Teilchen bestimmt werden.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (3.1)$$

$D$ : Diffusionskoeffizient

$k$ : Boltzmann-Konstante

$T$ : Temperatur

$\eta$ : Viskosität

$r$ : hydrodynamischer Partikelradius

Die auf diese Weise erhaltene Teilchengröße setzt sich demnach aus dem Partikel selbst und einer umgebenden Solvathülle zusammen.

Für die DLS-Messungen wurde ein Zetasizer Nano ZS der Firma MALVERN INSTRUMENTS Ltd. verwendet. Das Gerät arbeitet mit einem 633 nm-Laser und einem Rückstreuwinkel von 173°. Als Probengefäße dienten Küvetten aus Polystyrol (SARSTEDT). Die Messung der Teilchengröße von Zeolith-Nanokristallen erfolgte aus wässrigen kolloidalen Suspensionen. Um Staub-Partikel oder größere Agglomerate auszuschließen wurde die Probe durch einen 0.45 µm-PTFE-Spritzenfilter (PURADISC, Firma WHATMAN) in die Messküvette gefüllt und diese anschließend verschlossen. Die Temperatur wurde konstant auf 25 °C gehalten. Die Messwerte entstanden aus der Mittelung von zehn Durchgängen mit einer Dauer von je 30 Sekunden.

Die Auswertung der Messsignale erfolgte mit der Dispersion Technology Software Vers. 4.00 von MALVERN INSTRUMENTS Ltd.

### 3.5.1.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden an einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop JSM-6700F der Firma JEOL am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover angefertigt. Im Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) wird eine Kaltkathoden-Elektronenkanone zur Erzeugung des Elektronenstrahls benutzt. Hier kommt das Prinzip der Feldemission zum Tragen, in dem im Hochvakuum durch Anlegen einer Spannung aus einer Wolframspitze mit einem sehr kleinen Krümmungsradius Elektronen herausgezogen werden. Die Stärke der Elektronenemission wird durch die positive Spannung einer ersten Anode festgelegt, während die Spannung zwischen dem Wolframkristall und einer zweiten Anode die Elektronen beschleunigt. Die Vorteile der Feldemissionskathode gegenüber Glühkathoden sind eine bis zu tausendmal größere Helligkeit, die Erzeugung eines Elektronenstrahls mit einem viel kleineren Durchmesser, eine geringere Streuung der emittierten Elektronen und die sehr lange Lebensdauer. Die ersten beiden Punkte sind für die weit überlegene Auflösung des Feldemissions-Rasterelektronenmikroskops verantwortlich. Nachteilig ist das erforderliche Vakuum, das um einige Größenordnungen höher sein muss als für Rasterelektronenmikroskope mit anderen Elektronenquellen. Das JSM-6700F verfügt über verschiedene Detektoren. Bei Arbeitsabständen von 6-15 mm kam ein seitlich zur Probe installierter LEI-Detektor (lower electron image) zur Anwendung. Für die hochauflösenden Aufnahmen von Nanopartikeln wurde der Arbeitsabstand auf 1.5-3 mm verringert und ein im Linsensystem befindlicher SEI-Detektor (secondary electron image)

eingesetzt. Der SEI-Detektor kann Sekundärelektronen aus diskreteren Energiebereichen nachweisen, während es sich bei dem LEI-Detektor um einen gewöhnlichen EVERHART-THORNLEY-Detektor handelt.

Bei pulverförmigen Materialien erfolgte die Probenvorbereitung durch das Aufbringen auf ein leitfähiges Graphit-Pad. Die Graphitunterlage verhindert das Aufladen der Probe, wodurch die Erstellung scharfer Bilder auch bei stärkerer Vergrößerung ermöglicht wird. Nanokristalline Proben wurden entweder als Pulver oder in wässrig-kolloidaler Form auf Graphitblöcke als Probenträger aufgebracht. Die beschichteten  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramikscheiben wurden für die Betrachtung in der Aufsicht mit Graphit-Pads auf einen Messingträger geklebt. Für die Querschnitts-Aufnahmen wurden die Proben vorsichtig zerbrochen und eine Hälfte mit der Bruchkante senkrecht zur Oberfläche auf einem Probenträger befestigt. Im Fall der makrostrukturierten Polymere und Replikate auf Glassubstraten mussten die Proben vor den REM-Untersuchungen mit Gold bedampft werden, um Aufladungserscheinungen zu reduzieren.

Die Teilchengröße der Zeolith-Nanokristalle wurde aus den REM-Aufnahmen mithilfe des Programms ImageJ Vers. 1.38 (WAYNE RASBAND, National Institute of Health, USA) bestimmt. Über eine statistische Bildanalyse wurden die Größen aller in der Aufnahme auftretenden Partikel bestimmt und der Mittelwert gebildet. Die hohe Ungenauigkeit dieser Werte kommt dadurch zustande, dass die Bildtiefe in einer solchen Analyse verloren geht. Bei mehrschichtigen Proben werden tieferliegende Partikel durch die zweidimensionale Betrachtung kleiner eingestuft.

### 3.5.1.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie gibt Aufschluss über die Phasenreinheit und Kristallinität einer Probe. Bei nanokristallinen Materialien kann eine Linienverbreiterung der auftretenden Reflexe beobachtet werden. Über die Halbwertsbreite und die Reflexposition kann mithilfe der SCHERRER-Gleichung (3.2) die Teilchengröße berechnet werden.

$$d = \frac{K\lambda}{W \cos \theta} \quad (3.2)$$

$d$ : Teilchengröße

$K$ : Formfaktor

$\lambda$ : Wellenlänge der einfallenden CuK $\alpha$ -Strahlung

$W$ : Halbwertsbreite

$\theta$ : Beugungswinkel

Die Bestimmung der Teilchengröße erfolgte mit der Funktion „size and strain analysis“ des Programms WinXPow Vers. 1.08. (STOE) über alle im Diffraktogramm auftretenden Reflexe, die über eine ausreichend hohe Intensität verfügten. Als Formfaktor wurde ein Wert von 0.9 für würfelförmige Kristalle und ein Wert von 1 für sphärische Partikel genommen.

Röntgenbeugung findet nur am kristallinen Teil der Nanopartikel statt, sodass die über diese Methode erhältlichen Teilchengrößen im Vergleich zu denjenigen, die durch dynamische Lichtstreuung (hydrodynamischer Radius) oder elektronenmikroskopische Verfahren (kristalline und amorphe Anteile) bestimmt werden können, kleiner ausfallen.

Die Röntgen-Diffraktogramme der Pulvermaterialien wurden mit einem StadiP-Diffraktometer der Firma STOE angefertigt. Die Proben befanden sich während der Messungen zwischen zwei Kunststofffolien in speziellen Probenhaltern. Gemessen wurde mit der DEBYE-SCHERRER-Methode für kristalline Festkörper unter  $2\theta$ -Transmission mit monochromatisierter  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung. Die Intensitätserfassung erfolgte mit einem positionssensitiven Detektor (positional sensitive detector, PSD), der einen Winkelbereich von  $7^\circ$  erfasst. Die Daten wurden in  $2\theta$ -Schritten von  $0.1^\circ$  mit einer Messdauer von mehreren Stunden aufgenommen, wobei der Messbereich zwischen  $5$  und  $50^\circ 2\theta$  lag. Die Sodalith-Filme wurden an einem STOE Theta-Theta Diffraktometer unter  $\theta$ - $\theta$ -Reflexion gemessen. Das Gerät verfügt über eine variable Divergenzblende und einen Graphit-Sekundärmonochromator. Die Intensitätserfassung erfolgte mit einem Szintillationszähler. Zur Auswertung der Diffraktogramme wurde das Programm WinXPOW Vers. 1.08 der Firma STOE verwendet.

### 3.5.2 Messung von Oberflächenpotentialen

An der Grenzfläche zweier Phasen treten häufig elektrische Ladungen auf, beispielsweise an einer Papierfaser oder an einem Partikel in einer Dispersion. Die DLVO-Theorie (DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY, OVERBEEK) beschreibt die Stabilität kolloidaler Systeme auf der Grundlage von attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen zwischen dispergierten Teilchen, wobei die repulsiven elektrostatischen oder sterischen Kräfte langreichweitiger sind als die VAN DER WAALS-Kräfte. An der geladenen Oberfläche eines Teilchens lagern sich entgegengesetzt geladene Ionen aus dem umgebenden Medium an (HELMHOLTZ-Schicht). In der sogenannten diffusen Schicht sammeln sich weitere Ionen, die das Zeta-Potential im weiteren Verlauf immer stärker abschirmen bis es auf Null gefallen ist. An einem dispergierten Teilchen



kommt es somit zu Ausbildung einer Doppelschicht. In Abbildung 3.12 ist eine solche Doppelschicht zusammen mit dem Potentialverlauf in Abhängigkeit vom Abstand zur geladenen Partikeloberfläche dargestellt. Bei der Annäherung zweier Teilchen kommt es zur Überlappung der Doppelschichten. Verringert sich der Abstand so weit, dass die attraktiven Wechselwirkungen dominieren, tritt die Agglomeration der Teilchen ein.

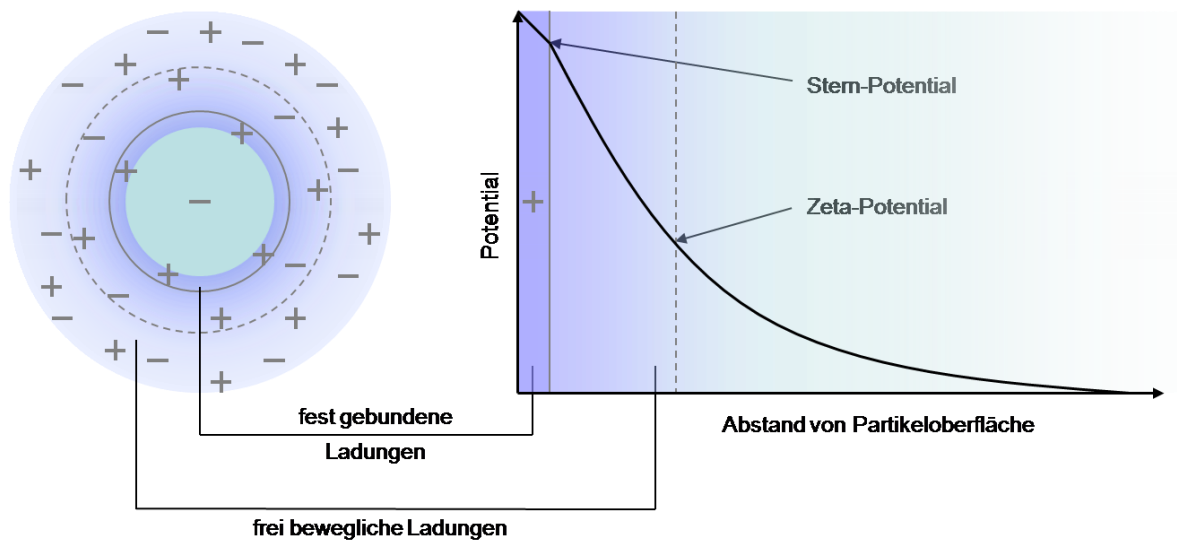


Abbildung 3.12: Potentialverlauf in Abhängigkeit vom Abstand zur geladenen Oberfläche eines Partikels. Die auftretende Doppelschicht setzt sich aus den festgebundenen Ladungen (HELMHOLTZ-Schicht) und den frei beweglichen Ladungen (diffuse Schicht) zusammen.

Weil sich die Partikel im Medium bewegen, kommt es durch Reibungskräfte zum teilweisen Abstreifen der diffusen Schicht. Die Teilchen sind dadurch nach außen hin nicht mehr neutral, sondern weisen eine Überschussladung auf. Zwischen der Scherebene (Abriss der diffusen Schicht) und der elektrisch neutralen Umgebung existiert eine Potentialdifferenz. Die sich ergebende Messgröße ist das Zeta-Potential.

Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes erfahren die Teilchen eine Beschleunigung. Nach dem STOKESSchen Gesetz (3.3) muss die auftretende Reibungskraft proportional zur Geschwindigkeit der Teilchen sein.

$$F_R = 6 \pi d \eta v \quad (3.3)$$

$F_R$ : Reibungskraft

$d$ : Teilchendurchmesser

$\eta$ : Viskosität

$v$ : Teilchengeschwindigkeit

Mit zunehmender Reibungskraft wird der abgestreifte Teil der diffusen Schicht immer größer. Dadurch verschiebt sich die Scherebene näher zur Partikeloberfläche. Bei einer kleiner werdenden diffusen Schicht erhöht sich die Nettoladung der Teilchen, wodurch diese wiederum weiter beschleunigt werden. Ist die Teilchengeschwindigkeit ausreichend hoch, wird fast die gesamte diffuse Schicht abgestreift und es bleiben nur noch die festgebundenen Ladungen übrig.

Das Messprinzip beruht auf der Elektrophorese. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes bewegen sich die Teilchen durch elektrostatische Anziehung in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode (Abbildung 3.13).

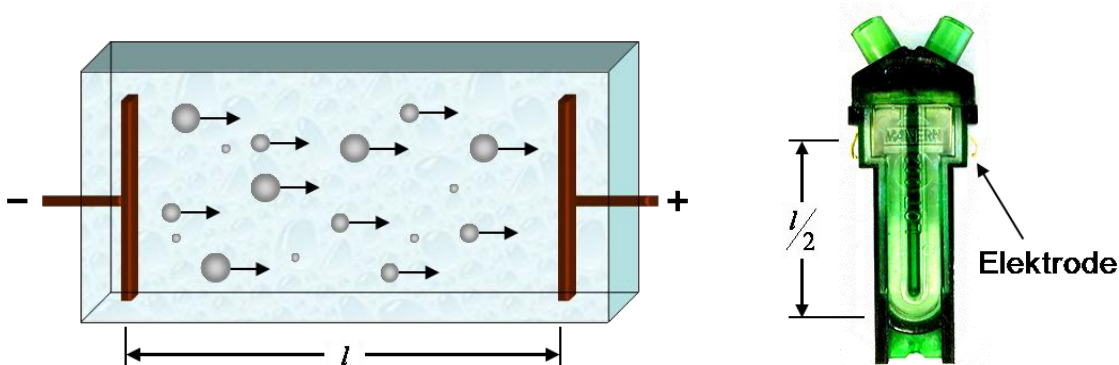


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung einer Elektrophorese-Anordnung. Im elektrischen Feld werden die geladenen Partikel von der entgegengesetzt geladenen Elektrode elektrostatisch angezogen (links). Küvette zur Messung des Zeta-Potentials mit dem Zetasizer Nano ZS von MALVERN INSTRUMENTS (rechts).

Die Messung der Teilchengeschwindigkeit erfolgt mittels Laser-Doppler-Anemometrie. Aus der auf diese Weise erhältlichen elektrophoretischen Mobilität kann über die für wässrige Medien gültige Smoluchowski-Gleichung (3.4) das Zeta-Potential bestimmt werden.

$$\mu_e = \frac{\varepsilon \zeta}{4 \pi \eta} \quad (3.4)$$

$\mu_e$ : elektrophoretische Mobilität

$\varepsilon$ : Dielektrizitätskonstante des Mediums

$\zeta$ : Zeta-Potential

$\eta$ : Viskosität des Mediums

Die Dielektrizitätskonstante und die Viskosität des Mediums sind temperaturabhängig. Das Zeta-Potential kann somit bei konstanter

Temperatur mittels eines Faktors aus der elektrophoretischen Beweglichkeit berechnet werden.

Für die Messungen des Zeta-Potentials im wässrigen Medium werden 0.025 Gew.-% der isolierten Zeolith-Nanokristalle in einer 0.01 molaren Kaliumchlorid-Lösung mittels Ultraschallbehandlung redispergiert. Der pH-Wert wird mit einer 0.25 molaren HCl-Lösung bzw. mit einer 0.25 molaren KOH-Lösung zwischen 1-14 eingestellt.

Zur Messung des Zeta-Potentials in Methanol werden 0.025 Gew.-% der isolierten Zeolith-Nanokristalle mittels Ultraschallbehandlung redispergiert. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt wiederum durch Zugabe der 0.25 molaren HCl- bzw. KOH-Lösungen. Da nur sehr geringe Mengen der wässrigen Lösungen erforderlich sind, bleibt der Wasseranteil in der Probe vernachlässigbar klein.

Unmittelbar danach werden die Messküvetten erst mit der Suspension durch einen Spritzenfilter (0.45  $\mu\text{m}$ ) gespült und anschließend befüllt, wobei darauf geachtet werden muss, dass weder Staub noch Luftblasen eingeschlossen werden. Nach dem Verschließen und Einsetzen der Küvetten in das Messgerät, erfolgt das Starten der Messung. Für jeden pH-Wert wird das Zeta-Potential dreimal hintereinander bestimmt. Anschließend wird aus den Messwerten der Mittelwert gebildet.

### 3.5.3 Charakterisierung von Zeolith-Filmen

Die Charakterisierung von Zeolith-Membranen lässt sich in zwei Bereiche einteilen. Die eine Seite umfasst die Untersuchung des Membranmaterials bzgl. der Aspekte wie Schichtdicke, Morphologie, Kristallinität. Durch Röntgenbeugungsmethoden und Rasterelektronenmikroskopie kann die Anwesenheit von Fremdphasen oder von weitreichenden, makroskopischen Defekten, aber auch das Auftreten von Vorzugsorientierungen innerhalb der Schicht, nachgewiesen werden. Auf der anderen Seite kann letztendlich die Qualität einer Membran nur über die Selektivität und die Flussrate ermittelt werden. Bei einer idealen Selektivität einer Molsieb-Membran ist die Durchdringung der Membranschicht nur für diejenigen Substanzen möglich, deren Größe kleiner ist als der Porendurchmesser. Wenn die Poren unzugänglich sind, z.B. durch die Besetzung der Hohlräume mit strukturdirigierenden Agenzien oder Templaten, sollte eine Permeation der Schicht unmöglich und dementsprechend auch kein Fluss auf der Permeatseite messbar sein. Andernfalls liegen meso- oder makroporöse

Defekte vor. Eine Gasdichtigkeitsprüfung gibt somit erste Anhaltspunkte zur Membranqualität.

### 3.5.3.1 Prüfen auf Gasdichtigkeit

Um zu überprüfen, ob es sich bei den erhaltenen Sodalith-Filmen um vollständig dichte Schichten handelt, wurden die Proben mit Wasserstoff auf Gasdichtigkeit getestet. Die Messungen erfolgten am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover. Die Messapparatur (Abbildung 3.14) wurde von Herrn Stefan Frisch aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Caro aufgebaut und betrieben.

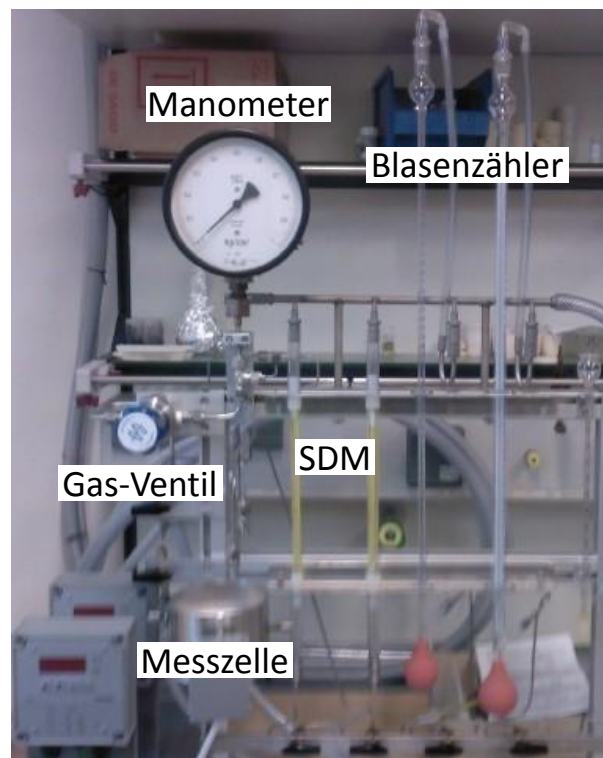


Abbildung 3.14: Apparatur zur Prüfung der Gasdichtigkeit von Filmen und Membranen.

Für die Messungen wurden die beschichteten Keramikscheiben in eine dafür vorgesehene Messzelle eingespannt. Als Dichtung dienten elastische Gummiringe. Nachdem die Messzelle in die Apparatur eingebaut worden war, wurde ein  $\text{H}_2$ -Druck von 100 mbar auf die Keramikscheibe gegeben. Das Durchgangsvolumen konnte an den Schwebekörperdurchflussmessern (SDM) bzw. an den Blasenzählern abgelesen werden. In den daraus resultierenden Fluss

gehen die Membranfläche, die Druckdifferenz und das molare Volumen mit ein.

### **3.5.4 Untersuchungen des Gastgehalts und der Porenzugänglichkeit von Sodalithen**

Während der strukturierten Synthese der Silica-Sodalithe werden organische Substanzen in die Hohlräume der Sodalithstruktur eingebaut. Die thermische Behandlung des Hybridmaterials führt zur Zersetzung des SDAs. Unter bestimmten Voraussetzungen (siehe Kap. 4.4.1) ist es möglich, die organischen Bestandteile zu entfernen, ohne dabei die Wirtstruktur zu zerstören. Durch die thermogravimetrischen Messungen der calcinierten Proben kann der Grad der Detemplatisierung bestimmt werden, vorausgesetzt, der Massenverlust ist so groß, dass er sich außerhalb des Messfehlers dieser Methode (1 %) bewegt.

Bei einer vollständigen Detemplatisierung sollten somit freie Mikroporen vorliegen. In die poröse Sodalith-Struktur können sehr kleine Atome und Moleküle wie beispielsweise Wasserstoff eindringen. Als eine weitere Möglichkeit der Charakterisierung bietet sich daher die Sorption von Wasserstoff an.

#### **3.5.4.1 Thermogravimetrie**

Die thermogravimetrischen Messungen wurden von Herrn Falk Heinroth, Frau Olga Kufelt und Frau Birgit Beiße durchgeführt. Verwendet wurde ein Simultaneous Thermal Analyzer 429 der Firma NETZSCH. Die Messungen erfolgten in Korund-Tiegeln unter Luftatmosphäre, wobei die Proben ausgehend von ca. 20 °C mit einer Aufheizrate von 5 °C/min auf die jeweilige Maximaltemperatur erwärmt und danach wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Aufgrund der hohen thermischen Stabilität des Ethylamin-Silica-Sodaliths musste die Temperatur so hoch gewählt werden, damit die Gerüststruktur zerstört und evtl. vorhandene organische Restanteile freigesetzt werden konnten.

#### **3.5.4.2 Wasserstoffadsorption**

Die Wasserstoff-Isothermen wurden mit einer elektronischen Sorptionswaage SARTORIUS Typ 4104 mit DVM 7085 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock / Außenstelle Berlin von Herrn DR. Manfred Noack und Mitarbeitern aufgenommen. Der Messbereich betrug 10 mg bei einer

Einwage von 50 mg mit einer Auflösung von 1  $\mu\text{g}$ . In Abbildung 3.15 ist der Aufbau der Waage schematisch dargestellt.

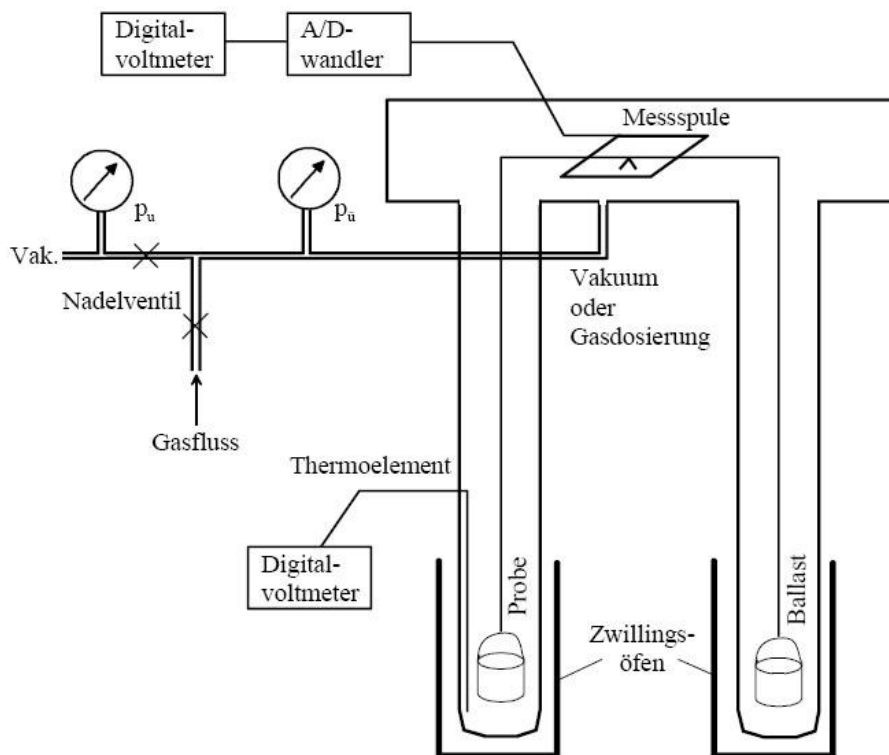


Abbildung 3.15: Schema des Aufbaus einer elektronischen Sorptionswaage von SARTORIUS Typ 4104 mit DVM 7085 [225].

Für die Messungen wurden die Probe und Vergleichsgewichte in 30 cm lange, mit Metallnetzen geerdete Messansätze gefüllt. Diese aus Rasothermglas bestehenden Gefäße ermöglichen eine Temperaturkontrolle durch Verwendung eines Wandkontaktes und sind im Bereich von  $-195.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  getrennt voneinander temperierbar. Das Sorptiv wurde über ein Nadelventil dosiert und der Druck im Sorptionsraum mit einem beheizten gasartunabhängigen Baratron-Druckaufnehmer gemessen. Die Gesamtapparatur befindet sich in einem Luftthermostaten, der bis  $333\text{ K}$  beheizbar ist, so dass auch kondensierbare Sorptive bis zu einem  $p/p_s$ -Verhältnis von  $\sim 0,95$  eingesetzt werden können. Vor einer Messung wurden die Proben bis  $10^{-3}\text{ mbar}$  evakuiert und bei  $265^{\circ}\text{C}$  ausgeheizt. Auftrieb, Thermokonvektion und thermische Beeinflussung des elektronischen Messsystems machen eine Korrektur der Messergebnisse bei den verschiedenen Messtemperaturen und Probegasen erforderlich. Die Korrekturfaktoren wurden mit sorptionsinerten Quarzkugeln ermittelt. Messergebnisse unterhalb von  $0.05\text{ Gew.-%}$  wurden als nicht relevante Schwankungen des Messsystems angesehen.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Die Präsentation der Ergebnisse zur Herstellung von Zeolith-Membranen erfolgt in der Reihenfolge der Präparationsschritte für Sodalith-Filme nach der mehrstufigen Kristallisationstechnik, wie sie in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt ist.

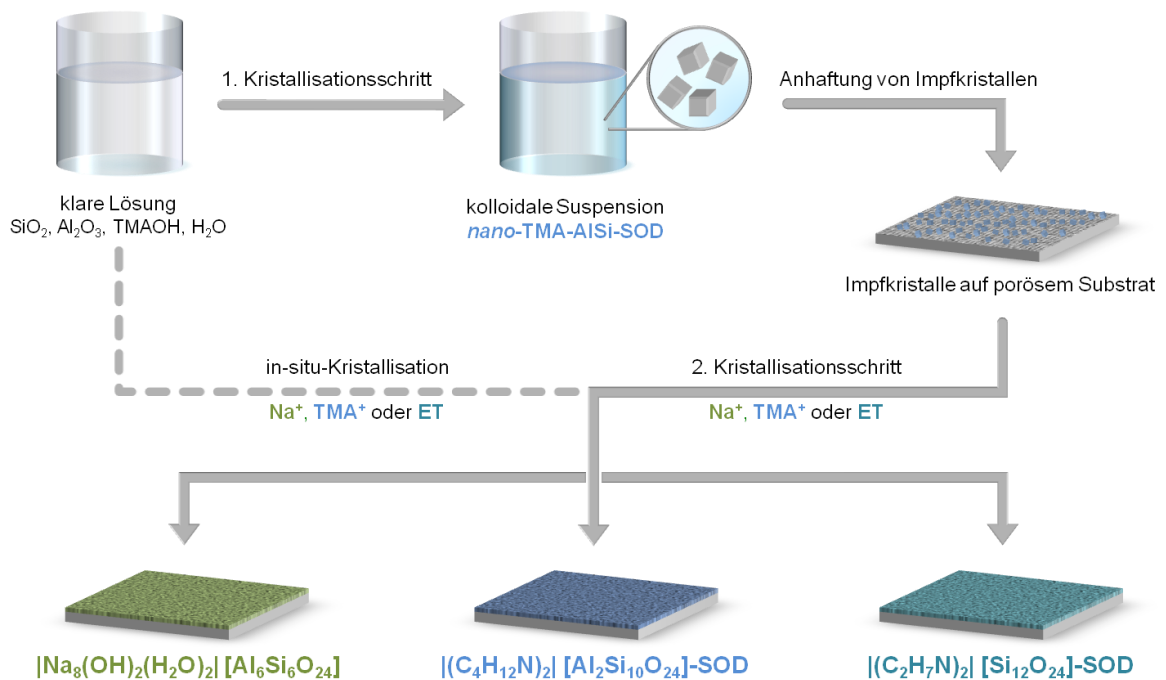


Abbildung 4.1: Präparation von Sodalith-Filmen mittels in-situ- und zweistufiger Kristallisation. Im Fall der in-situ-Variante ändert sich die Zusammensetzung der Synthesemischung entsprechend der verwendeten SDAs.

Der erste Kristallisationsschritt beinhaltet die Synthese von Sodalith-Nanopartikeln, welche anschließend auf ein poröses Substrat aufgebracht werden, um in einem zweiten Syntheseschritt als Keime das Wachstum einer dichten Sodalith-Schicht zu initiieren. An die Präparation der dichten SOD-Filme schließt sich eine thermische Behandlung zur Entfernung der organischen Spezies an, die sich in den Poren befindet. Weitere Untersuchungen und Forschungsergebnisse, wie etwa die Synthese anderer Zeotypen oder die Verwendung verschiedener Trägermaterialien, fließen entsprechend ihrer Zugehörigkeit in die jeweiligen Kapitel ein. Die direkte Kristallisationsmethode zur Erzeugung von Sodalith-Filmen, die zum Vergleich beider Techniken dient, wird in einem separaten Kapitel diskutiert. Anschließend erfolgt die Diskussion der Ergebnisse zur Erzeugung von Zeolith-Replika aus photonischen Kristallen.

## 4.1 Zeolith-Nanokristalle

Um gezielt Einfluss auf die Schichtdicke und Orientierung von Zeolith-Filmen nehmen zu können, hat sich die Verwendung von mehrstufigen Kristallisationstechniken bewährt (siehe Kap. 2.5.1). Grundvoraussetzung für dieses Prinzip ist die Abkopplung der Keimbildung vom Wachstum der Zeolithkristalle. Oder anders ausgedrückt: die Verfügbarkeit von Kristallkeimen und in welcher Form diese vorliegen, ist der entscheidende Punkt zur Realisierbarkeit dieses Verfahrens. Denn zwar ist es möglich, solche Nanokristalle für jeden Zeotyp nach dem top-down-Prinzip zu ermöglichen, wobei die leichter herzustellenden mikrometergroßen Kristalle durch physikalische Methoden zerkleinert werden. Die Beschaffenheit der resultierenden Kristallite, die sich in den Abmessungen und der Größenverteilung der Teilchen ausdrückt, ist allerdings in den meisten Fällen weniger optimal. Abbildung 4.2 zeigt die REM-Aufnahme einer Sodalith-Probe des Synthesansatzes ET-Si-SOD\_1 (Kapitel 3.2.1, Tabelle 3.1) nach der Zerkleinerung. Die 12-13  $\mu\text{m}$  großen würfelförmigen Kristalle (siehe Abbildung 4.7a,b) wurden in einer Kugelmühle mit 50 U/min über 22 Stunden zermahlen.

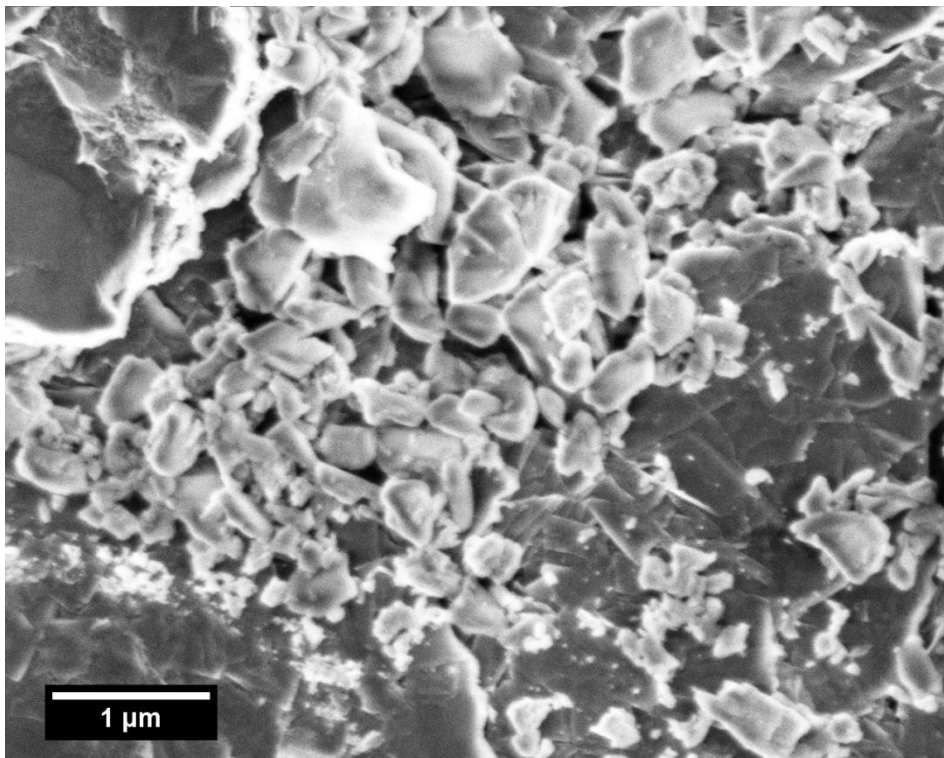


Abbildung 4.2: REM-Bild einer ET-Si-SOD-Probe nach dem Mahlvorgang in einer Kugelmühle. Auffällig ist eine sehr breite Teilchengrößenverteilung.



Deutlich erkennbar ist eine breite Verteilung der Teilchengröße, die sich über den gesamten Nanometer- bis in den Mikrometerbereich hinein erstreckt. Zusätzlich besitzen die einzelnen Kristallite keine einheitliche Morphologie mehr. Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm sollte mit einer Verkleinerung der Teilchen unter 200 nm eine Reflexverbreiterung auftreten. In Abbildung 4.3 sind die Diffraktogramme der ET-Si-SOD-Probe vor und nach dem Mahlvorgang dargestellt. Es sind weder eine Verbreiterung noch andere Anzeichen zu erkennen, die auf einen Unterschied zwischen den Proben deuten.

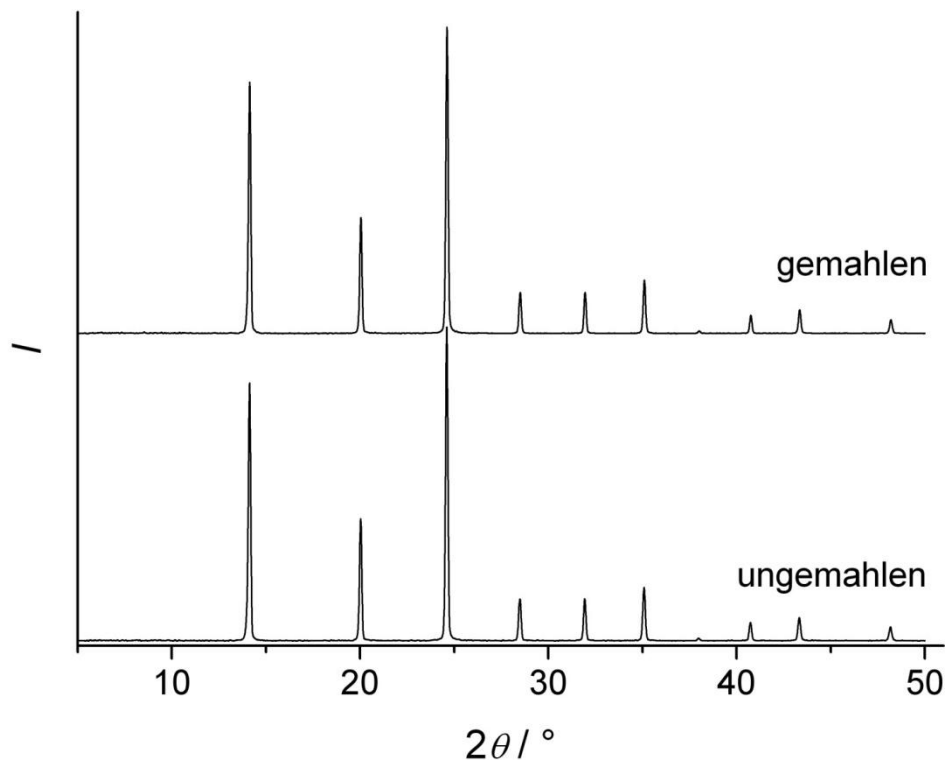


Abbildung 4.3: XRD einer ET-Si-SOD-Probe vor und nach dem Mahlvorgang in der Kugelmühle.

Eine unter den gleichen Bedingungen in der Kugelmühle zermahlene TR-Si-SOD-Probe zeigt im Röntgen-Diffraktogramm zwar eine geringe Verbreiterung der Reflexe. Es kann jedoch eine weitere Phase durch das Auftreten eines zusätzlichen Reflexes bei  $26.6^\circ 2\theta$  beobachtet werden (in Abbildung 4.4 mit einem Pfeil gekennzeichnet). Das Fremdsignal konnte als der (101)-Reflex von  $\alpha$ -Quarz identifiziert werden. Es ist demnach hier davon auszugehen, dass es durch die beim Mahlvorgang auftretenden thermischen Energien zu einer Phasentransformation in die dichtere Struktur kommt.

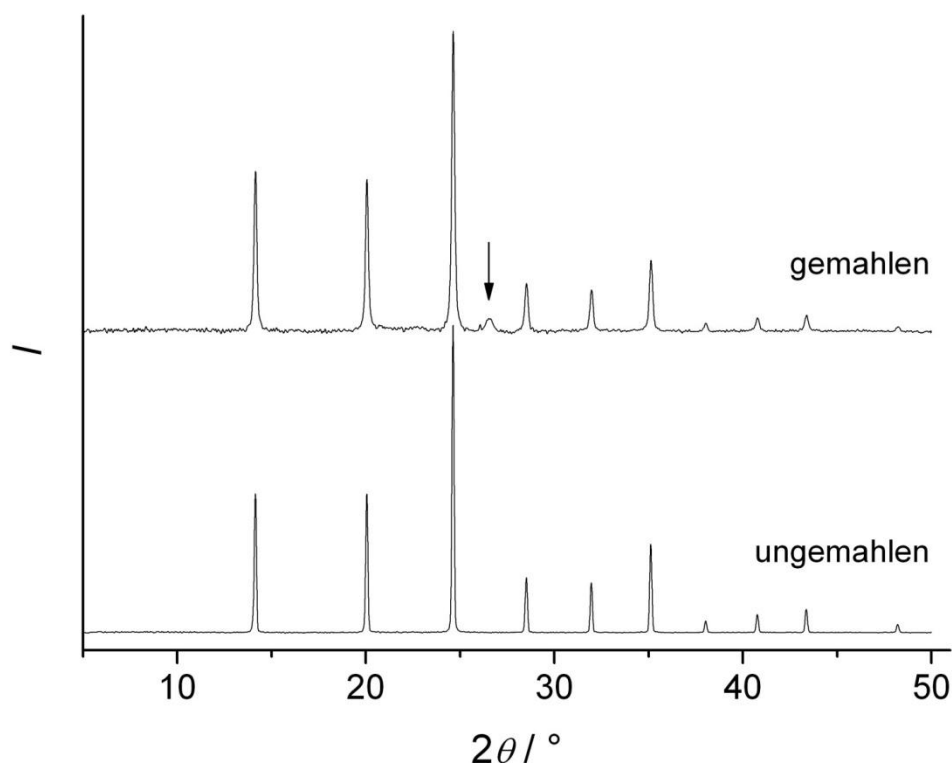


Abbildung 4.4: XRD einer TR-Si-SOD-Probe vor und nach dem Mahlvorgang in der Kugelmühle. Der Pfeil kennzeichnet einen auftretenden Fremdreﬂex.

Das Aufbringen solcher zerkleinerten Teilchen auf ein Substrat ist bereits dadurch erschwert, dass sich die Probe nicht redispergieren lässt. Die Sedimentation erfolgt auch nach längerer Ultraschallbehandlung sehr rasch. Gegenüber der kubischen Form der Ausgangsprobe ist bei den Bruchstücken davon auszugehen, dass in einem zweiten Kristallisationsschritt die Ausbildung einer gleichmäßig dicken Schicht stark erschwert sein dürfte.

Über die bottom-up-Variante, den chemischen Weg der Synthese von Nanokristallen, können sowohl die Teilchengröße als auch die Partikelgrößenverteilung durch Variation der Syntheseparameter gezielt beeinflusst werden. Die Synthese von zeolithischen Nanopartikeln kann durch verschiedene Verfahren erfolgen. In dieser Arbeit werden die für die Erzeugung synthetischer Zeolithe typischerweise angewandte Hydrothermalsynthese und die Herstellung unter milderen Bedingungen behandelt.

#### 4.1.1 Hydrothermalsynthese

Ausgehend von der Synthese mikrometer-großer Kristalle wurden verschiedene, die Teilchengröße beeinflussende Parameter variiert, um Zeolith-Nanopartikel zu erzeugen. Um auftretende Unterschiede charakterisieren zu

können, wurden zunächst die aus der Literatur [48,208-227] bekannten Synthesen der Silica- und alumosilicatischen Sodalithe unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt und die Produkte röntgenographisch und mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Als strukturdirigierende Agenzien für die Silica-Sodalithe wurden Ethylamin (ET), 1,3,5-Trioxan (TR), Ethylendiamin (ED) und Ethylenglykol (EG) verwendet. Weitere SDAs, die zu diesem Zweck bisher erfolgreich eingesetzt werden konnten, wie Ethanolamin, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan, 1,2-Propandiol und Pyrrolidin, wurden hier nicht angewandt. Während die Synthese des Hydroxy-Sodaliths mit einem Al/Si-Verhältnis von eins ohne Zusatz einer strukturgebenden Substanz erfolgte, wurde zur Erzeugung des silicium-reicheren alumosilicatischen Sodaliths (Al/Si=1:5) das Tetramethyl-ammonium-Kation ( $\text{TMA}^+$ ) verwendet. Abbildung 4.5 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der verschiedenen Silica-Sodalithe.

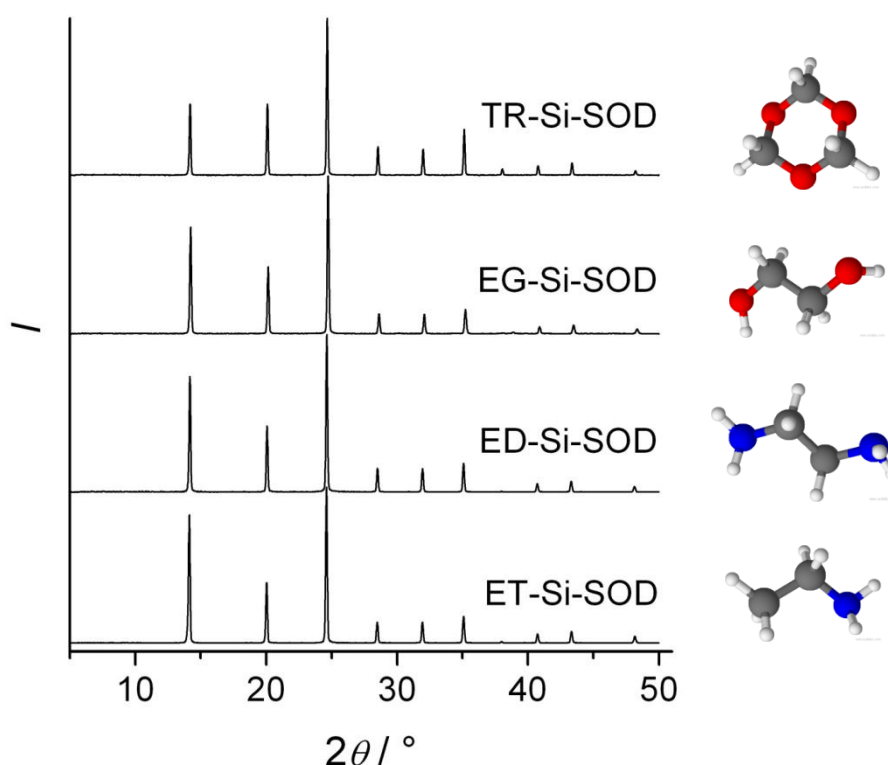


Abbildung 4.5: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Silica-Sodalithen, die mit verschiedenen strukturdirigierenden Agenzien hergestellt wurden.

Bei allen Produkten zeigen die Röntgen-Diffraktogramme sehr scharfe Reflexe und keine Anzeichen für die Anwesenheit kristalliner Fremdphasen. Es handelt sich demnach um hochkristalline Verbindungen, wobei jedoch die Diffraktogramme der Silica-Sodalithe untereinander Unterschiede in den

Intensitäten der Reflexe zeigen. Die deutlichsten Differenzen treten beim (110)-Reflex ( $\sim 14.1^\circ 2\theta$ ) auf. Die Diffraktogramme sind nach ansteigender Elektronendichte der strukturdirigierenden Agenzien aufgetragen. Es fällt auf, dass mit steigender Elektronendichte der organischen Gastverbindung die relative Intensität des (110)-Reflexes abnimmt. Die Unterschiede in den Intensitäten sind auf die verschiedenen Elektronendichteverteilungen der Gastmoleküle in den Käfigen zurückzuführen.

Die Diffraktogramme der aluminiumhaltigen Sodalithe zeigen gegenüber denen der Silica-Sodalithe weitaus stärkere Intensitätsunterschiede. In Abbildung 4.6 sind die Röntgenbeugungsdiagramme der alumosilicatischen Sodalithe dem Diffraktogramm einer Silica-Sodalith-Probe gegenübergestellt.

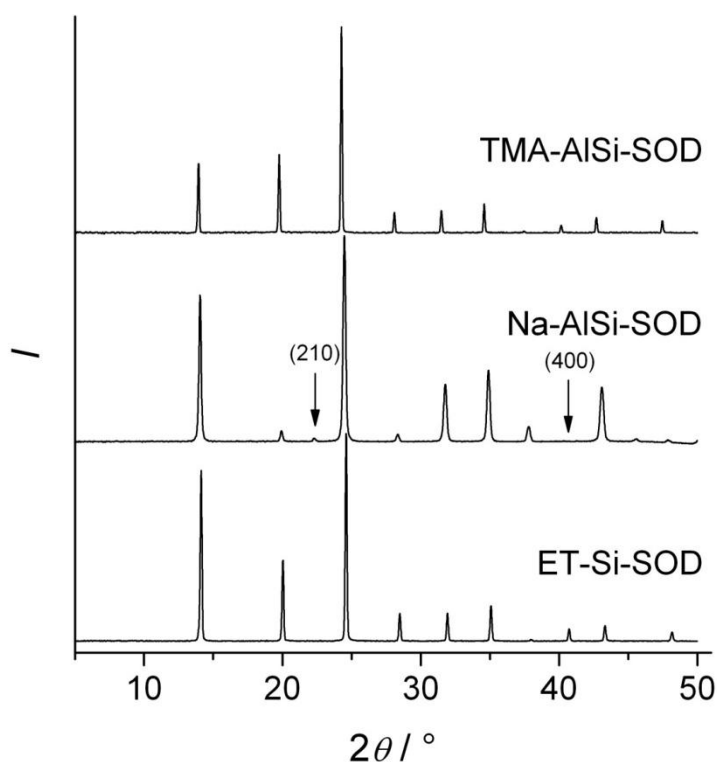


Abbildung 4.6: Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme von alumosilicatischen Sodalithen mit ET-Silica-Sodalith. Beim Hydroxy-SOD (Na-AlSi-SOD) erscheint zusätzlich der (210)-Reflex, der (400)-Reflex fehlt (durch Pfeile markiert).

Im Röntgen-Diffraktogramm der Hydroxy-Sodalith-Probe erscheint bei  $22.3^\circ 2\theta$  der (210)-Reflex, welcher bei den anderen Sodalithen nicht auftaucht. Der (400)-Reflex - bei TMA-AlSi-SOD und Si-SOD vorhanden - tritt hier im Winkelbereich um  $40.7^\circ$  nicht in Erscheinung. Zu begründen ist dies mit der zunehmenden Tetraederverzerrung in der Gerüststruktur durch den Einbau

von Aluminium und der resultierenden Symmetrierniedrigung von  $I\bar{4}3m$  auf  $P\bar{4}3n$ .

Die hergestellten Sodalithe konnten allesamt kubisch indiziert werden. Die verfeinerten Gitterkonstanten und Elementarzellenvolumina der hergestellten Sodalithe sind in Tabelle 4.1 den Literaturwerten gegenübergestellt.

Tabelle 4.1: Strukturelle Daten der hergestellten Sodalithe und entsprechende Daten aus der Literatur.

Probe	Raumgruppe	$a / \text{\AA}$	$V_{EZ} / \text{\AA}^3$	Lit.
TR-Si-SOD_1	$I\bar{4}3m$ (217)	8.853	693.94	diese Arbeit
TR-Si-SOD	$I\bar{4}3m$ (217)	8.848	692.68	[209]
ET-Si-SOD_1	$I\bar{4}3m$ (217)	8.848	694.39	diese Arbeit
ET-Si-SOD	$I\bar{4}3m$ (217)	8.846	692.26	[48]
ED-Si-SOD_1	$I\bar{4}3m$ (217)	8.858	695.07	diese Arbeit
ED-Si-SOD	$I\bar{4}3m$ (217)	8.861	695.7	[209]
EG-Si-SOD_1	$Im\bar{3}m$ (229)	8.825	687.22	diese Arbeit
EG-Si-SOD	$Im\bar{3}m$ (229)	8.830	688.68	[208]
Na-AlSi-SOD_1	$P\bar{4}3n$ (218)	8.899	704.68	diese Arbeit
Na-AlSi-SOD	$P\bar{4}3n$ (218)	8.890	702.6	[229]
TMA-AlSi-SOD_1	$I\bar{4}3m$ (217)	8.950	716.93	diese Arbeit
TMA-AlSi-SOD	$I\bar{4}3m$ (217)	8.975	722.94	[227]

Da bei den Sodalithen nicht immer eindeutig zwischen der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe  $I\bar{4}3m$  (Nr. 217) und der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  (Nr. 229) unterschieden werden kann, wurde dieser Sachverhalt bereits in vielen Arbeiten diskutiert. An dieser Stelle werden diesbezüglich keine weiteren Ausführungen unternommen. Vielmehr wird auf die Dissertation von WERTHMANN verwiesen, in der detaillierte röntgenographische Untersuchungen vorgenommen wurden [48].

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in den Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen die unterschiedlichen Morphologien der einzelnen Sodalithe. Während die Verwendung von Ethylamin zu ausgeprägten würfelförmigen Kristallen führt (Abbildung 4.5a,b), treten bei dem 1,3,5-Trioxan-Silica-Sodalith entweder Rhombendodekaeder (c, Ansatz TR-Si-SOD\_01 nach 10 Tagen) oder Oktaeder (d, Ansatz TR-Si-SOD\_01 nach 14 Tagen) in Erscheinung. Die verschiedenen Kristallformen sind auf die unterschiedlich

starke Ausprägung der (100)-, (110)- und (111)-Flächen zurückzuführen. Einfluss darauf haben die experimentellen Parameter, wie Temperatur, Druck, Konzentration und Synthesedauer, nicht aber die Art der strukturdirigierenden Gastmoleküle [208,228].

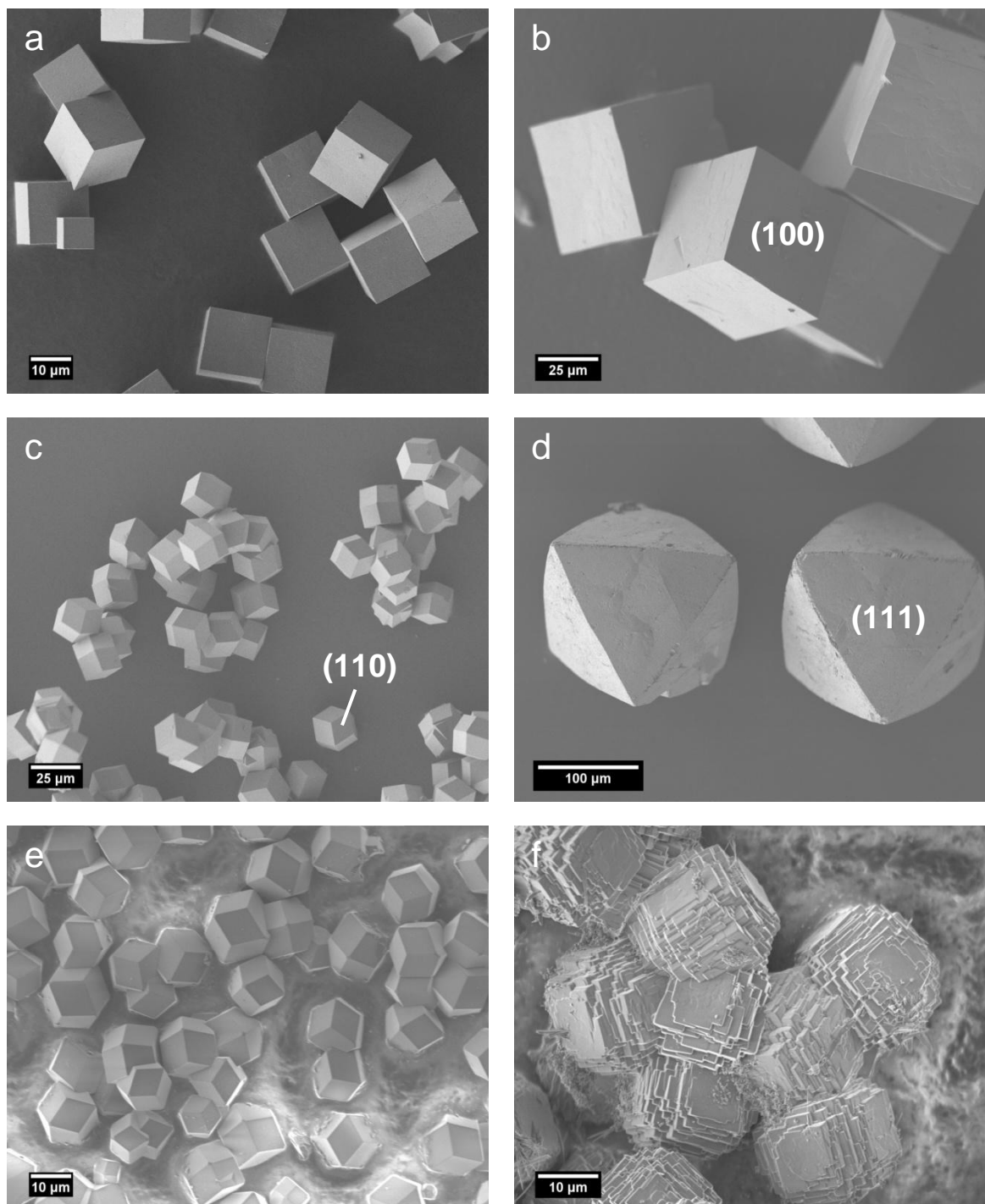


Abbildung 4.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Silica-Sodalithen. a, b) ET-Si-SOD\_01; c, d) TR-Si-SOD\_01; e) ED-Si-SOD\_01; f) EG-Si-SOD\_01.

Das Auftreten von oktaederförmigen Kristallen in der TR-Si-SOD-Probe steht im Gegensatz zu den Beobachtungen von VAN DE GOOR, der ein Auftreten von (111)-Flächen bei den Silica-Sodalithen weder beobachten konnte noch für wahrscheinlich hält [208]. Der Ethylendiamin-Silica-Sodalith kristallisiert ebenso in ausgeprägten Rhombendodekaedern. Die morphologisch außergewöhnliche Kristallform, die bei der Verwendung von Ethylenglykol als strukturdirigierendes Agens entstanden ist, kann verschiedene Ursachen haben. Da die Synthese unter solvothermalen Bedingungen durchgeführt wurde, könnte die Viskosität des Lösungsmittels einen Einfluss auf das Kristallwachstum gehabt haben. Van de Goor konnte beobachten, dass bei einem ums dreifache erhöhten NaOH/EG-Verhältnis unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen anstatt Rhombendodekaeder größere würfelförmige Kristalle entstanden sind. Die hier auftretende Morphologie könnte demnach auch auf die hohe NaOH-Konzentration zurückzuführen sein. Bei den erhaltenen Produkten sind keine Anzeichen für amorphe oder kristalline Fremdphasen festzustellen. Sie liegen somit in phasenreiner Form vor.

Beweise dafür, dass die strukturdirigierenden Substanzen in den SOD-Käfigen eingeschlossen sind, wurden bereits in anderen Arbeiten durch spektroskopische und thermoanalytische Messungen gezeigt und sollen nicht Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen sein. Auf den Gastgehalt der einzelnen Sodalithe wird allerdings in Kapitel 4.4 (Entfernung organischer Gastverbindungen) eingegangen.

Die Morphologie der alumosilicatischen Sodalithe ist nicht so fein ausgeprägt wie die der Silica-Sodalithe. Besondere Merkmale sind miteinander verwachsene Kristalle und eine häufig auftretende breite Teilchengrößenverteilung. Während beim Hydroxy-Sodalith bevorzugt Rhombendodekaeder auftreten, kristallisiert der Tetramethylammonium-Sodalith in einer würfelförmigen Morphologie. Wird Aluminium durch Gallium ersetzt, wird eine besser ausgeprägte Kristallform beobachtet.

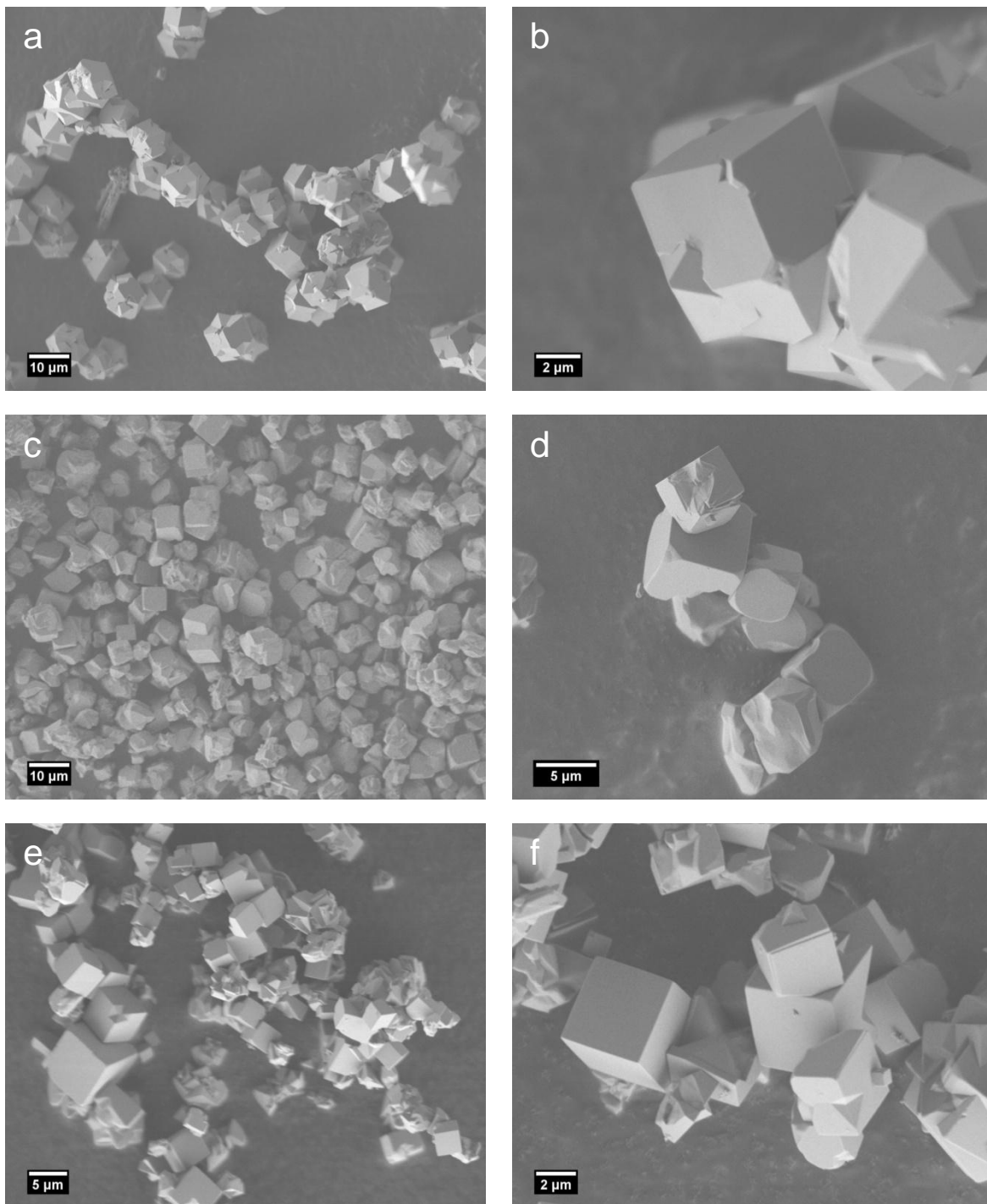


Abbildung 4.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von aluminosilicatischen Sodalithen. a, b) Hydroxy-Sodalith (Na-AlSi-SOD\_01); c, d) TMA-Sodalith (TMA-AlSi-SOD\_01); e, f) TMA-Sodalith (TMA-GaSi-SOD\_01).

Im Fall der Silica-Sodalithe hat sich im Verlauf der Arbeit gezeigt, dass durch die Variation der Parameter, welche einen Einfluss auf die Teilchengröße haben, keine einheitliche nanokristalline Phase erzeugt werden kann. Vielmehr werden stets große Kristalle mit Abmessungen von einigen zehn µm



ausgebildet. Wird eine solche Synthese, die typischerweise unter Verwendung von viskosen Synthesegelen verläuft, nach kurzer Dauer abgebrochen und aufgearbeitet, werden nur sehr geringe Mengen kleiner Nanokristalle erhalten, während die nichtreagierten Verbindungen in amorpher Form vorliegen und den Hauptanteil des Produktgemisches bilden. Die Isolierung der Nanokristalle wird dadurch stark erschwert. Da die kristallinen Substanzen eine höhere Stabilität gegenüber Basen aufweisen, lassen sich die amorphen Bestandteile durch Zugabe einer Base bei erhöhter Temperatur entfernen. Aufgrund der geringen Teilchengröße der kristallinen Partikel werden diese jedoch unter solchen Bedingungen ebenfalls schnell aufgelöst und der Zeitpunkt, zu dem eine solche Behandlung abgebrochen werden muss, ist schwer festzulegen. Auf diese Weise konnten bisher keine Silica-Sodalith-Nanokristalle gewonnen werden. Dass mehrere Keimbildungsphasen zur Anwesenheit von Nanopartikeln neben gut ausgebildeten großen Kristallen führen, beweisen die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.9.

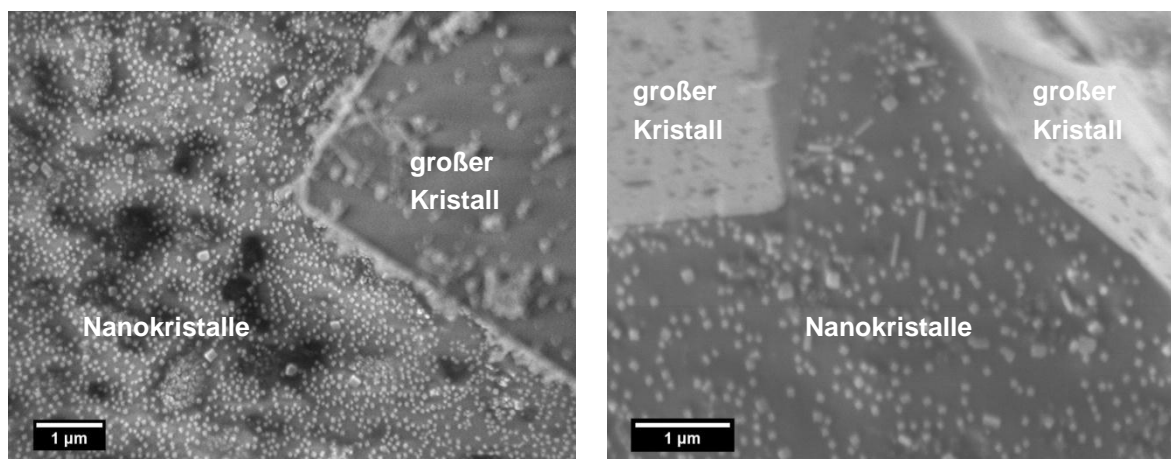


Abbildung 4.9: REM-Aufnahmen von Proben der Syntheseansätze ET-Si-SOD\_02 und TR-Si-SOD\_02. Neben den µm-großen Kristallen treten Sodalith-Nanopartikel von etwa 50 nm Größe auf.

Eine Reflexverbreiterung, wie sie bei Partikelgrößen im Nanometerbereich auftritt, lässt sich in den Diffraktogrammen der Proben nicht nachweisen. Die Konzentration an Nanoteilchen ist vermutlich so gering, dass die Intensität der Reflexe ausschließlich durch die Beugung der Röntgenstrahlung an den großen Kristallen festgelegt wird. In Abbildung 4.10 sind die Diffraktogramme der SOD-Proben ET-Si-SOD\_01 und TR-Si-SOD\_01 im Vergleich zu den Proben der Ansätze ET-Si-SOD\_02 und TR-Si-SOD\_02 dargestellt. Ein Unterschied ist nicht festzustellen.

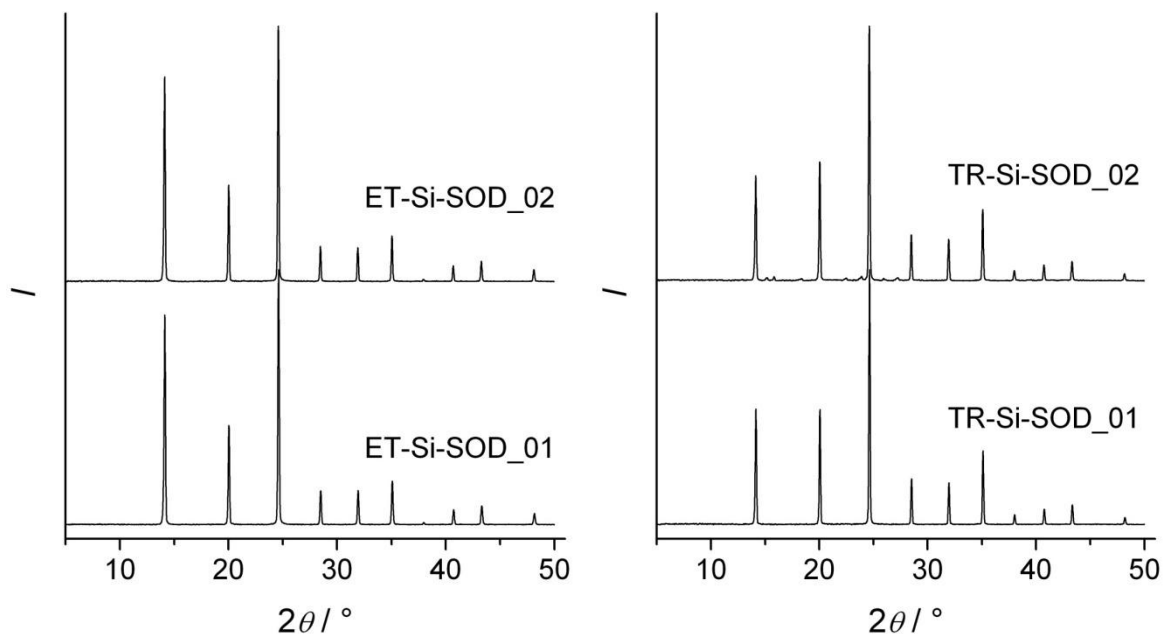


Abbildung 4.10: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Proben der Reaktionsansätze ET-Si-SOD\_01 und TR-Si-SOD\_01 im Vergleich zu den Proben der Ansätze ET-Si-SOD\_02 und TR-Si-SOD\_02.

Unter Verwendung von Tetraalkylammonium-Kationen als strukturdirigierende Agenzien und Tetraalkoxysilanen bzw. hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen als Vorstufen von Silica- und alumosilicatischen Materialien lassen sich klare Syntheselösungen erhalten. So führt das Tetramethylammonium-Kation (TMA) je nach Reaktionsbedingungen zur Ausbildung der Porolith Sodalith [227], Faujasith, Zeolith A [230-232] und Gismondin [233]. Das Tetrapropylammoniumhydroxid ist bekannt für die Herstellung von Zeotypen mit der MFI-Struktur [234-237]. Schnell hat sich gezeigt, dass solche Tetraalkylammonium-Verbindungen bei entsprechender Wahl der Synthesebedingungen zur Herstellung von nanokristallinen Zeolithen führen [230,232,234,237-239].

Wie diese Arbeit zeigt, ist so auch die Erzeugung nanokristallinen Sodaliths möglich. Aufgrund der kationischen Ladung des SDAs ist jedoch der Einbau von Aluminium bzw. entsprechender Tetraederzentren, die zum Ladungsausgleich beitragen, notwendig. Die Synthese unter hydrothermalen Bedingungen führt zu kolloidalen Suspensionen mit Teilchengrößen im Bereich von 20-50 nm (FE-REM). Die Reflexverbreiterung im Röntgen-Diffraktogramm in Abbildung 4.11 ist im Vergleich zum grobkristallinen Material deutlich ausgeprägt.

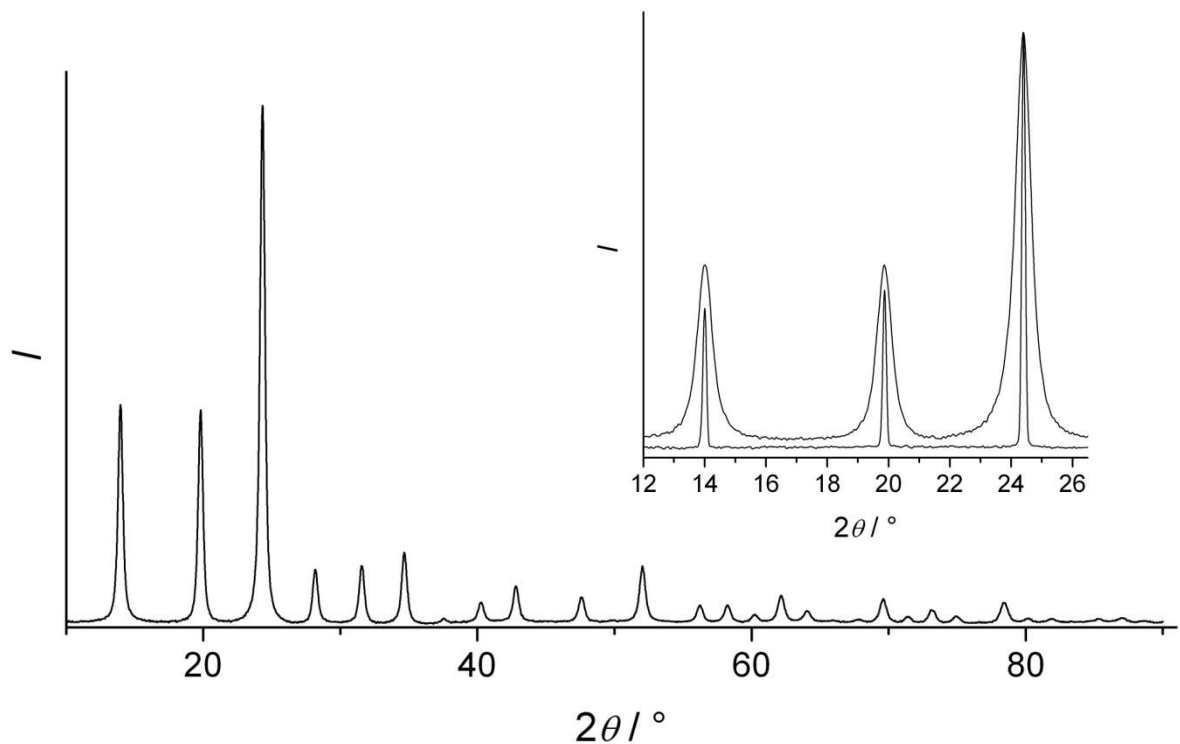


Abbildung 4.11: Röntgen-Pulverdiffraktogramm vom Produkt des Syntheseansatzes TMA-AlSi-SOD\_19. Die Vergrößerung der ersten drei Reflexe zeigt den Vergleich mit der grobkristallinen Probe TMA-AlSi-SOD\_01.

Die mit der SCHERRER-Gleichung berechnete Teilchengröße der Probe TMA-AlSi-SOD\_19 beträgt 32 nm. Im Vergleich dazu ergibt die Messung mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) eine Größe von 55 nm. Der auftretende Unterschied hat seinen Grund in der vom Messverfahren abhängigen erfassbaren Partikeldimension. Während die Röntgen-Diffraktometrie durch die Beugung an den Netzebenen allein den kristallinen Teil der Teilchen erfasst, wird durch die Streustrahlung des Laserlichts bei der DLS zusätzlich der amorphe Teil an der Oberfläche der Teilchen und die umgebende Hydrathülle gemessen. Die Röntgenbeugungsdaten lassen somit auf den Durchmesser der kristallinen Domänen, die DLS-Daten auf den hydrodynamischen Durchmesser der Teilchen schließen. In Abbildung 4.12 ist die mittels dynamischer Lichtstreuung gemessene Teilchengrößenverteilung der Probe TMA-AlSi-SOD\_19 dargestellt.

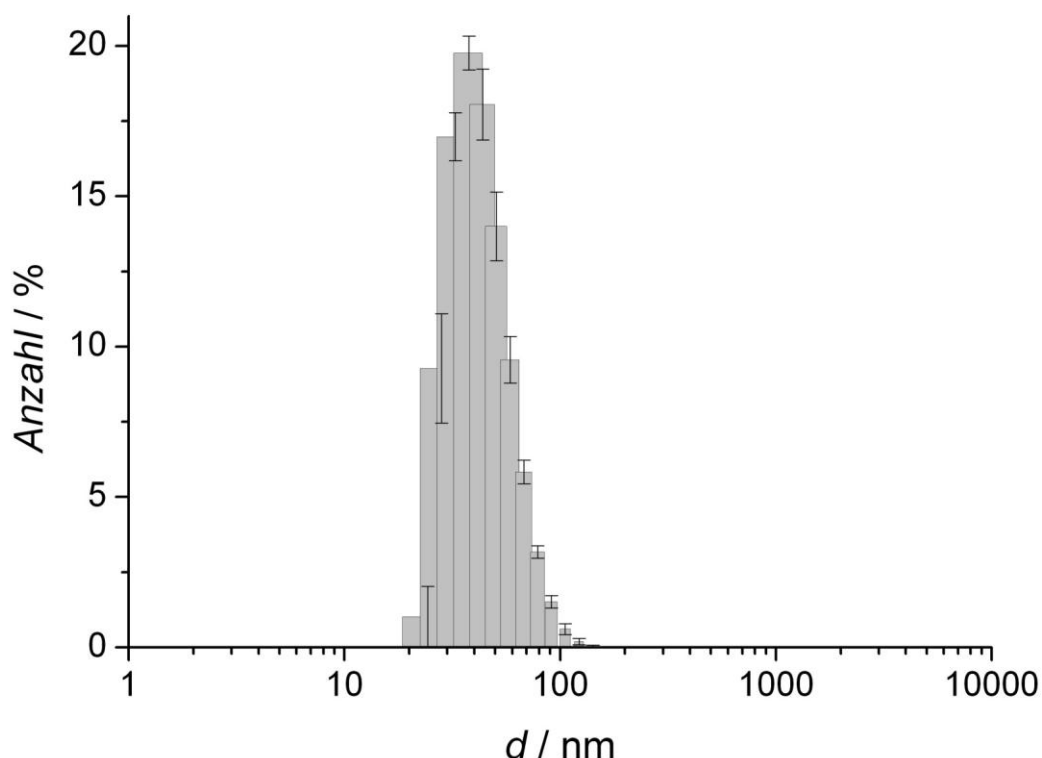


Abbildung 4.12: Mittels dynamischer Lichtstreuung gemessene Teilchengrößenverteilung der Probe TMA-AlSi-SOD\_19.

Die Morphologie der Teilchen kann durch eine Betrachtung am Rasterelektronenmikroskop untersucht werden. Gleichzeitig kann überprüft werden, ob die Ergebnisse der Röntgen- und DLS-Messungen bezüglich der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung übereinstimmen. Es lassen sich mit dieser Methode auch Aussagen über die Beschaffenheit der Partikel treffen, also ob sie aggregiert, agglomeriert oder monodispers vorliegen. In Abbildung 4.13 sind die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Probe TMA-AlSi-SOD\_19 gezeigt.

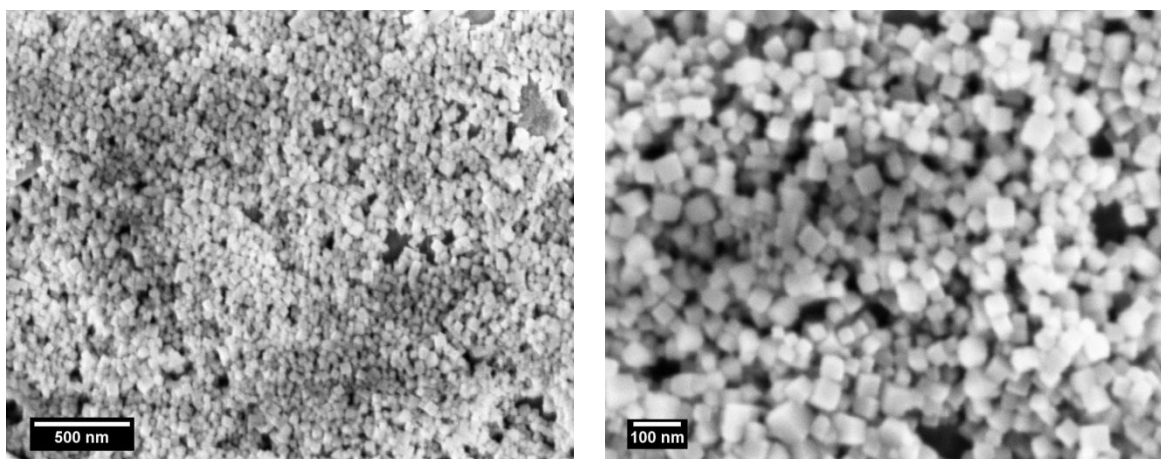


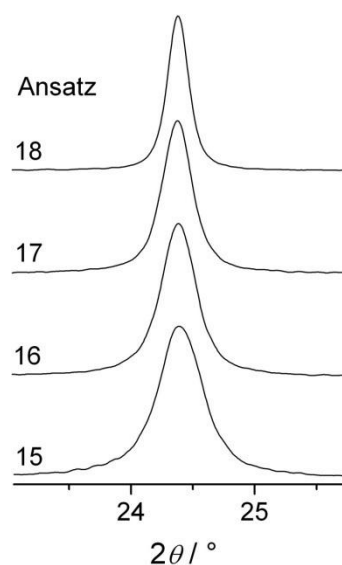
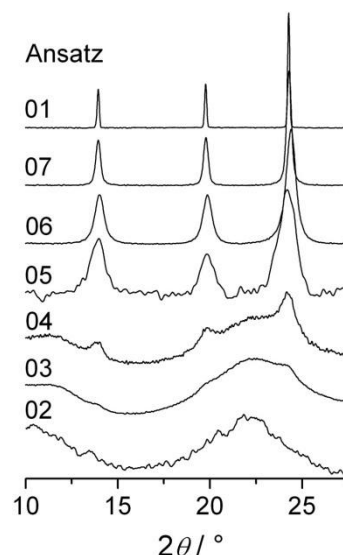
Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen der Probe TMA-AlSi-SOD\_19.

Auf den REM-Aufnahmen ist die würfelförmige Morphologie mit ihren scharfen Kristallkanten deutlich zu erkennen. Die Nanokristalle besitzen eine Größe von 20-50 nm, was sich mit den DLS- und XRD-Messergebnissen sehr gut deckt. Es ist außerdem festzuhalten, dass die Teilchen nicht aggregiert, sondern monodispers vorliegen. In der Literatur wird häufig von einer starken Aggregation berichtet, wenn es um die Synthese und Charakterisierung von zeolithartigen Nanopartikeln geht [24,26,27,41,240]. Diese Aggregate lassen sich aufgrund starker Verwachsungen der Kristallite nicht mehr in die Primärpartikel zerlegen. Bei der Anwendung als Impfkristalle in einer zweistufigen Membranpräparation üben solche, häufig einige Mikrometer umfassenden Aggregate, einen negativen Effekt auf die homogene Filmbildung aus. Große makroskopische Defekte in der Membranschicht sind eine Begleiterscheinung bei Verwendung solcher Zeolith-Aggregate.

Durch Variation der Kristallisationsdauer bei gleichbleibender Zusammensetzung und Temperatur konnte Einfluss auf die durchschnittliche Teilchengröße genommen werden. In Tabelle 4.2 sind die Reaktionszeiten und die aus XRD-Messungen resultierenden Teilchengrößen für Sodalith-Synthesen unter Verwendung des Tetramethylammonium-Kations als SDA gegenübergestellt. Neben der Tabelle sind die Diffraktogramme der Synthesansätze TMA-AlSi-SOD\_01-07 und 15-18 dargestellt. Es lässt sich der Trend verfolgen, dass in dem TMA-SOD-Synthesesystem mit kürzerer Reaktionszeit eine abnehmende durchschnittliche Teilchengröße resultiert. Die Veränderung der Zusammensetzung ist in bestimmten Grenzen möglich, ohne dass eine Fremdphase in den Produkten auftritt. Nach 12 Stunden Reaktionszeit konnte keine kristalline Phase beobachtet werden. Im Röntgen-Diffraktogramm erscheinen erstmals nach ungefähr 24 Stunden Beugungsreflexe des Sodaliths mit einer starken Verbreiterung. Mit längerer Kristallisationsdauer lässt sich eine Abnahme der Reflexhalbwidthsbreite verfolgen, die mit der Zunahme der Teilchengröße einhergeht. Allerdings ist die gezielte Einstellung der Partikelabmessungen unter hydrothermalen Bedingungen erschwert, was sich in der schlechten Reproduzierbarkeit der durchgeführten Synthesen zeigt. Die Gründe sind sowohl in den sich zeitweilig gering verändernden Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Luftdruck oder Luftfeuchtigkeit und in der Beschaffenheit der verwendeten Reaktionsgefäße bzw. Präparationswerkzeuge zu suchen. Aber auch der Faktor Mensch spielt eine entscheidende Rolle, zumal z.B. die Messgenauigkeit, die manuelle Rührgeschwindigkeit und einige weitere Variablen eine Rolle bei der Zubereitung der Synthesemischung spielen kann.

Tabelle 4.2: Einfluss der Reaktionszeit auf die Teilchengröße im TMA-AlSi-SOD-System. XRD der Ansätze 02-07 im Vergleich zum grobkristallinen Material des Syntheseansatzes TMA-AlSi-SOD\_01 im Winkelbereich von  $10\text{-}27.5^\circ 2\theta$  (oben), XRD der Ansätze 15-18 im Bereich von  $23\text{-}25.75^\circ 2\theta$  (unten).

Ansatz	$t / \text{h}$	$d_{\text{XRD}} / \text{nm}$
<i><math>\text{SiO}_2 : 0.08 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2.1 \text{ TMAOH} : 40 \text{ H}_2\text{O}</math>, <math>T = 448 \text{ K}</math></i>		
TMA-AlSi-SOD_01	336	3-10 $\mu\text{m}$ (REM)
TMA-AlSi-SOD_07	65	72
TMA-AlSi-SOD_06	55	52
TMA-AlSi-SOD_05	48	35
TMA-AlSi-SOD_04	42	28
TMA-AlSi-SOD_03	24	11
TMA-AlSi-SOD_02	12	amorph
<i><math>\text{SiO}_2 : 0.1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1.3 \text{ TMAOH} : 30 \text{ H}_2\text{O}</math>, <math>T = 443 \text{ K}</math></i>		
TMA-AlSi-SOD_08	12	amorph
TMA-AlSi-SOD_09	18	4
TMA-AlSi-SOD_10	24	23
TMA-AlSi-SOD_11	30	34
TMA-AlSi-SOD_12	36	38
TMA-AlSi-SOD_13	42	41
TMA-AlSi-SOD_14	48	52
<i><math>\text{SiO}_2 : 0.07 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1.3 \text{ TMAOH} : 30 \text{ H}_2\text{O}</math>, <math>T = 443 \text{ K}</math></i>		
TMA-AlSi-SOD_18	48	53
TMA-AlSi-SOD_17	32	34
TMA-AlSi-SOD_16	28	26
TMA-AlSi-SOD_15	24	19



Weiterhin kann aus den erhaltenen Teilchengrößen in Tabelle 4.3 eine Abhängigkeit vom Wassergehalt festgestellt werden. Die Verringerung der Teilchengröße kann somit gezielter durch die Verlangsamung der Keimbildungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit beeinflusst werden. So lässt sich aus einem Vergleich der Ansätze (Tabelle 4.3) ableiten, dass eine zunehmende Verdünnung der Reaktionsmischung bei sonst gleichbleibenden Parametern eine Verringerung der Partikelgröße zur Folge hat.

Tabelle 4.3: Einfluss des Wassergehalts auf die Teilchengröße im TMA-AlSi-SOD-System.

Ansatz	H <sub>2</sub> O / SiO <sub>2</sub>	t / d	d <sub>XRD</sub> / nm
TMA-AlSi-SOD_21	30	2	56
TMA-AlSi-SOD_22	46.6	2	37
TMA-AlSi-SOD_23	50	2	amorph
TMA-AlSi-SOD_24	50	7	amorph
TMA-AlSi-SOD_25	50	12	134

Es konnte jedoch auch beobachtet werden, dass die Keimbildung bei einem zu hohen Wassergehalt zeitlich stark verzögert wird. Bei der Synthesezusammensetzung der Reaktionsansätze TMA-AlSi-SOD\_23-25 ist, anders als bei einem Wassergehalt H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> von 30 bzw. 46.6 (Ansätze 21 und 22), nach 48 Stunden keine kristalline Phase entstanden. Auch nach 7 Tagen konnte nur amorphes Material isoliert werden. Über diese Reaktionszeit hinaus hat mit hoher Wahrscheinlichkeit die Keimbildung eingesetzt, sodass nach 12 Tagen der phasenreine TMA-Sodalith mit einer Teilchengröße von 134 nm (XRD) geborgen werden konnte.

In weiteren Versuchen wurde der Austausch von Aluminium durch Gallium in der Synthese von nanokristallinem TMA-Sodalith vorgenommen, um auf diese Weise die Teilchengröße der Kristallite zu beeinflussen. Als Gallium-Quellen wurden Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ga<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> eingesetzt. Tatsächlich hat der Einbau von Gallium in das Silicatgerüst einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Teilchengröße. Allerdings wirkt sich dieser Effekt anders als erhofft in Form einer schnelleren Kristallisation aus, d.h. es entstehen im Vergleich zu den aluminiumhaltigen Synthesen in kürzerer Zeit größere Kristalle. Die Abmessungen dieser Kristalle bewegen sich im Bereich von einigen Mikrometern. Beispielsweise werden nach drei Tagen unter hydrothermalen Bedingungen und denselben Syntheseparametern im Fall des aluminosilicatischen Sodaliths 20-50 nm (REM) große Partikel erhalten, während im gallosilicatischen System 3-6 µm große Kristalle beobachtet werden. In Abbildung 4.14 sind die REM-Bilder und Diffraktogramme der Synthesansätze TMA-AlSi-SOD\_19 und TMA-GaSi-SOD\_01 einander gegenübergestellt.

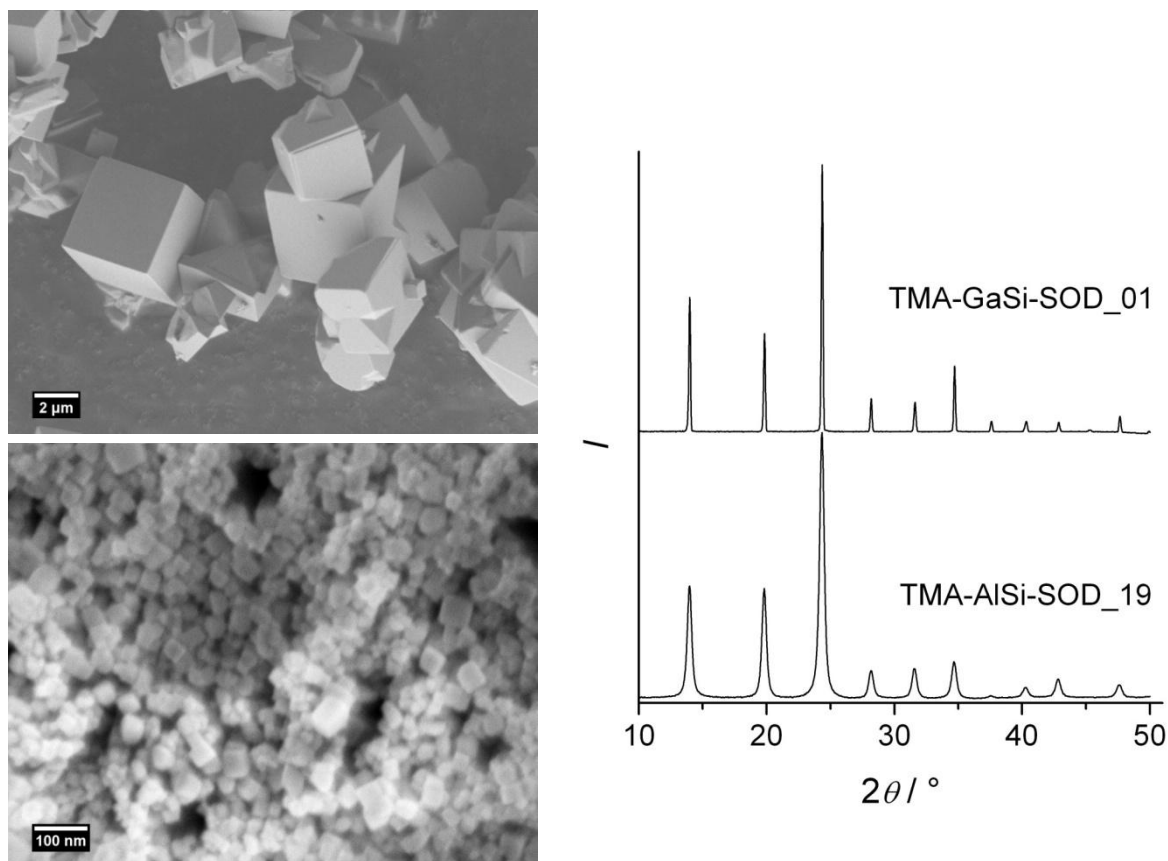


Abbildung 4.14: REM-Bilder von Proben der Syntheseansätze TMA-GaSi-SOD\_01 (oben) und TMA-AlSi-SOD\_19 (unten), Vergleich der Röntgen-Diffraktogramme beider Proben (rechts).

Durch eine Temperaturerniedrigung kann ebenso Einfluss auf die Teilchengröße genommen werden. Unter hydrothermalen Bedingungen kann jedoch im TMA-SOD-System bei einer starken Abweichung von der Kristallisationstemperatur (443 K) kein phasenreines Produkt mehr erhalten werden. Das Aufkommen von Konkurrenzreaktionen führt unter anderem zur Bildung von TMA-Gismondin (GIS) und TMA-Nu1 (RUT). Die Temperatur spielt eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung von bestimmten Kristallstrukturen, sodass bei manchen Reaktionssystemen bereits eine geringe Abweichung im Temperaturbereich zur Kristallisation einer anderen Verbindung führt. Selbst bei der Synthese von Hydroxy-Sodalith wird dieser Effekt beobachtet (Tabelle 4.4). Während bei 403 K die Struktur des Hydroxy-Sodaliths gebildet wird, entsteht unter Verwendung der gleichen Zusammensetzung der Reaktionsmischung bei 443 K die Cancrinit-Struktur (CAN).



Tabelle 4.4: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Bildung von Hydroxy-Sodalith.

Ansatz	$T / K$	$t / d$	XRD
$Al_2Si_2O_5(OH)_4 : 2 NaOH : 6.7 H_2O$			
Na-AlSi-SOD_03	403	7	SOD
Na-AlSi-SOD_04	423	7	SOD + CAN (viel)
Na-AlSi-SOD_05	443	7	CAN
$Al_2Si_2O_5(OH)_4 : 4 NaOH : 13.3 H_2O$			
Na-AlSi-SOD_06	403	7	SOD
Na-AlSi-SOD_07	423	7	SOD + CAN (wenig)
Na-AlSi-SOD_08	443	7	SOD + CAN (mittel)
Na-AlSi-SOD_09	443	14	SOD + CAN (wenig)
Na-AlSi-SOD_10	463	7	SOD + CAN (mittel)
$Al_2Si_2O_5(OH)_4 : 6 NaOH : 20 H_2O$			
Na-AlSi-SOD_11	403	7	SOD
Na-AlSi-SOD_12	403	14	SOD
Na-AlSi-SOD_13	423	7	SOD
Na-AlSi-SOD_14	443	7	SOD
Na-AlSi-SOD_15	443	14	SOD
Na-AlSi-SOD_16	463	7	SOD
Na-AlSi-SOD_01	463	1	SOD
Na-AlSi-SOD_17	463	1 h	SOD ( $d_{XRD} = 112 \text{ nm}$ )

Vergleicht man die Ansätze Na-AlSi-SOD\_08 und 09, so wird klar, dass mit längerer Kristallisationszeit bei sonst identischen Syntheseparametern die Struktur des Sodaliths in der Reaktion dominiert. Neben dem Effekt der Temperaturbeeinflussung auf die Strukturbildung der Silicate wird anhand dieser Werte auch die Rolle der Base im Hydroxy-Sodalith-System klar. Während bei einem Verhältnis von  $OH^-/SiO_2 = 3$  erhebliche Mengen der Fremdphase Cancrinit gebildet werden, bzw. diese Struktur dominierend auftritt (Ansatz Na-AlSi-SOD\_05), wird bei  $OH^-/SiO_2 = 4$  wesentlich weniger beobachtet. Durch weitere Erhöhung des Basen/Silica-Verhältnisses auf 5 wird ausschließlich der phasenreine Hydroxy-Sodalith erhalten (Ansätze 11-17). Es kann desweiteren festgestellt werden, dass durch die Variation der Kristallisationsdauer bei gleichbleibender Zusammensetzung und Temperatur Einfluss auf die Teilchengröße genommen werden kann. So zeigen die

Diffraktogramme in Abbildung 4.15 eine zunehmende Linienverbreiterung der Reflexe mit abnehmender Kristallisationszeit.

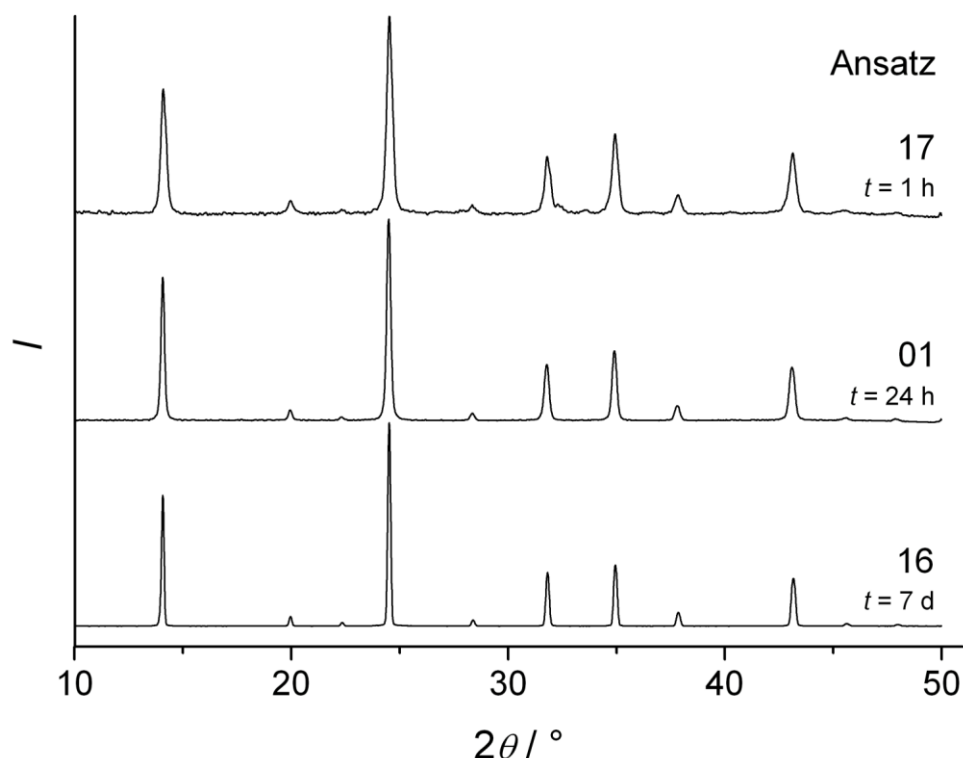


Abbildung 4.15: Röntgen-Diffraktogramme von Proben der Reaktionsansätze Na-AlSi-SOD\_16, 01 und 17. Mit abnehmender Kristallisationszeit verbreitern sich die Beugungsreflexe.

Für das Syntheseprodukt des Ansatzes Na-AlSi-SOD\_17 konnte mit der SCHERRER-Gleichung eine Partikelgröße von 112 nm (XRD) berechnet werden. Die Teilchengrößenberechnung der anderen beiden Ansätze erbrachte aufgrund einer zu geringen Reflexverbreiterung keine verlässlichen Ergebnisse. Die Partikelabmessungen liegen demnach im Mikrometerbereich.

#### 4.1.2 Mikrowellen-assistierte Hydrothermalsynthese (MAHS)

Die Vorteile der Mikrowellen-assistierten Hydrothermalsynthese gegenüber der konventionellen Methode bestehen in der Möglichkeit, Kristallkeime auf eine bestimmte Größe und Form bringen und die Einheitlichkeit der Partikelgröße optimieren zu können. Der größte Unterschied liegt in der Art der Aufheizung des Reaktionsgemisches. Während im Ofen durch die langsame Wärmezufuhr von Außen nach Innen gerade in der Keimbildungsphase große Temperaturgradienten auftreten, erfolgt bei Mikrowellenbestrahlung eine schnelle Energieaufnahme direkt in der Syntheselösung selbst, wodurch das Auftreten von Temperaturunterschieden

im System weitgehend vermieden wird. Allerdings lässt sich diese Technik nicht auf jedes Zeolith-System anwenden. Es gibt mehrere Studien zur Synthese von Zeolith-Nanokristallen und -Membranen mit der MFI-Struktur, in denen das MAHS-Verfahren zum Tragen kommt [234,242].

Die zweistufige Mikrowellen-assistierte Hydrothermalsynthese von Silicalit-1 nach Ansatz 03 zeigt nach einer Reaktionszeit von nur insgesamt 110 min im Röntgen-Diffraktogramm die phasenreine MFI-Struktur, die sich im orthorhombischen-System in der Raumgruppe *Pnma* indizieren lässt. (Abbildung 4.16).

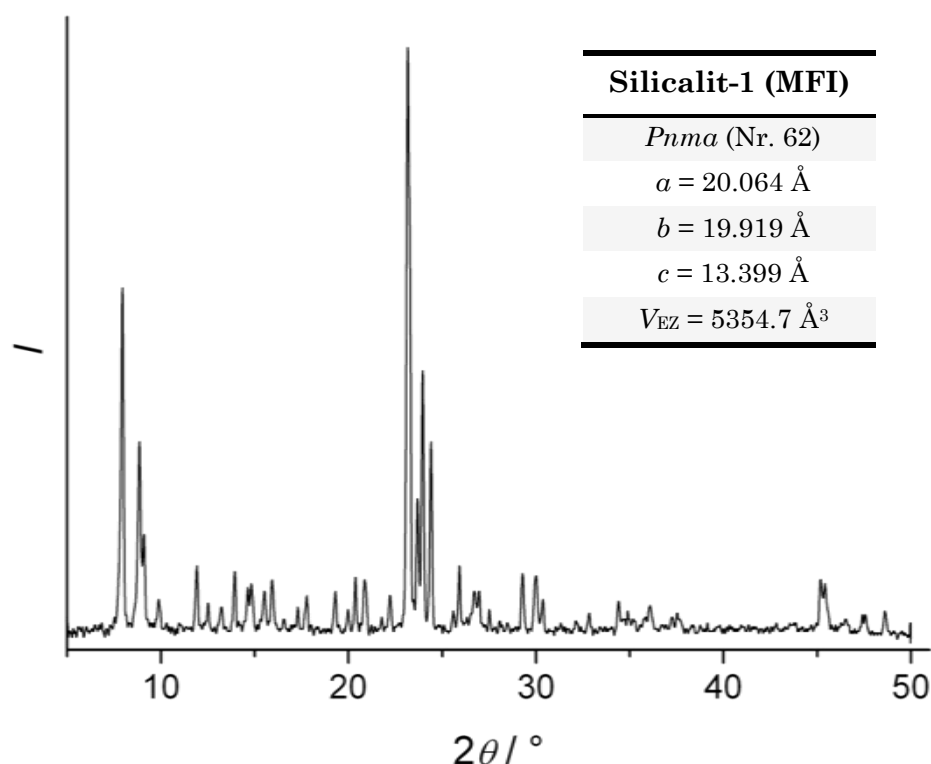


Abbildung 4.16: Röntgen-Diffraktogramm einer Probe des Syntheseansatzes TPA-Si-MFI\_03, hergestellt mittels Mikrowellen-assistierter Hydrothermalsynthese. Die Tabelle gibt die Strukturdaten der Verbindung wieder.

Die auftretenden Reflexverbreiterungen deuten auf nanokristalline Partikel hin. Ein Vergleich der konventionellen Hydrothermalsynthese im Ofen mit der MAHS-Technik zeigt das hohe Potential dieser Methode, wenn es sich um die schnelle Synthese von MFI-Nanopartikeln handelt. In Abbildung 4.17 sind REM-Aufnahmen von den Produkten der Syntheseansätze TPA-Si-MFI\_02 und 03 gezeigt.

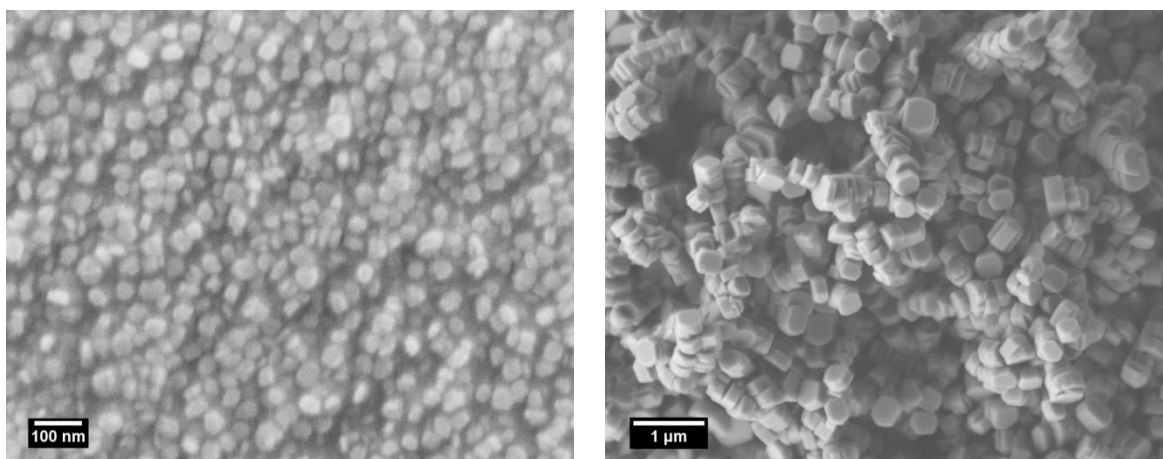


Abbildung 4.17: REM-Aufnahmen von Proben der Syntheseansätze TPA-Si-MFI\_02 (links) und TPA-Si-MFI\_03 (rechts).

Schon durch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wird das hohe Potential der MAHS-Methode deutlich. Bei der konventionellen Hydrothermalsynthese im Ofen werden nach 24 Stunden Zeolith-Nanokristalle mit Teilchengrößen von unter 50 nm generiert. Dagegen entstehen durch die zweistufige Mikrowellensynthese nach nur insgesamt 110 Minuten Partikel mit Abmessungen von weit über 100 nm. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme in Abbildung 4.18 bestätigen die Ergebnisse der REM-Untersuchungen durch das Auftreten unterschiedlicher Reflexlinienverbreiterungen in den beiden Proben.

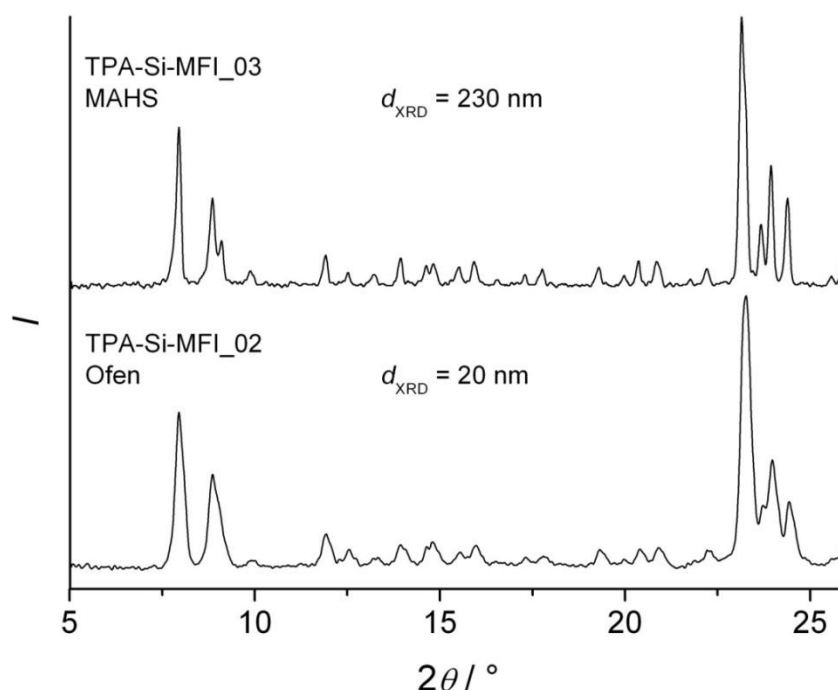


Abbildung 4.18: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Proben der Syntheseansätze TPA-Si-MFI\_02 und 03.

Die Bestimmung der durchschnittlichen Teilchengrößen aus den REM-Aufnahmen und den Röntgen-Diffraktogrammen liefert die in Tabelle 4.5 angegebenen Werte.

Tabelle 4.5: Vergleich der erzielten durchschnittlichen Teilchengrößen durch konventionelle Hydrothermalsynthese bzw. MAHS-Technik.

Ansatz	Heizmethode	$t_{\text{ges}}$	$d_{\text{REM}} / \text{nm}$	$d_{\text{XRD}} / \text{nm}$
TPA-Si-MFI_01	Ofen	12 h	— a)	— a)
TPA-Si-MFI_02	Ofen	24 h	$27 \pm 6$	20
TPA-Si-MFI_03	Mikrowelle	110 min	$261 \pm 60$	230

a) amorphes Produkt (XRD)

Über den Einfluss der MAHS-Technik auf die Teilchengrößenverteilung im TPA-Silicalit-1-System kann hier nur wenig berichtet werden, da die Untersuchungen an den MFI-Materialien im Rahmen dieser Arbeit nur zum Vergleich zu den Sodalithen dienen sollten. Um genauer darauf eingehen zu können, müssten mehrere Synthesen mit beiden Heizmethoden durchgeführt werden, die im Idealfall vergleichbare Teilchengrößen hervorbringen. Aus den bisherigen Ergebnissen kann hinsichtlich der Teilchengrößenverteilung kein Unterschied festgestellt werden. Die Abweichungen der Partikelgröße vom Durchschnittswert liegen in beiden Fällen bei etwa 22 %. Es bleibt zunächst festzuhalten, dass MFI-Nanopartikel in der Mikrowelle nach deutlich geringerer Reaktionszeit erhalten werden als über den konventionellen Weg. Die MAHS-Technik übt demnach einen sichtbar positiven Effekt aus, was die Reduzierung der Partikelabmessungen von Silicalit-1 betrifft.

Die Mikrowellen-assistierte Hydrothermalsynthese wurde bereits auch zur Präparation von Hydroxy-Sodalith-Nanokristallen und -membranen verwendet [24,26]. Beobachtet wurden jedoch nur große Aggregate von Sodalith-Kristalliten. Von einem Auftreten von kristallinen Fremdphasen (LTA, Cancrinit) berichten sowohl JULBE et al. als auch XU et al.. Dass die Mikrowellenbestrahlung einen erheblichen Einfluss auf die Homogenität und Reinheit der hergestellten Teilchen ausübt, wie es die Autoren darlegen, sei dahin gestellt. Von einer drastischen Reduzierung der Partikelgröße von  $\mu\text{m}$ -großen Partikeln zu Nanokristallen ist jedoch nicht auszugehen, da in einer vergleichbar kurzen Reaktionszeit auf hydrothermale Weise ebenfalls Nanopartikel erhalten werden konnten (siehe Kap. 4.1.1). In Abbildung 4.19 ist das Röntgen-Diffraktogramm einer Probe des Syntheseansatzes Na-AlSi-

SOD\_17 dargestellt. Die mit der Scherrer-Gleichung berechnete Teilchengröße beträgt 112 nm. Da jedoch keine kolloidale Suspension erhalten wurde und die vollständige Sedimentation der Teilchen nach etwa 30 min erfolgt, liegen die Partikel ebenfalls aggregiert vor.

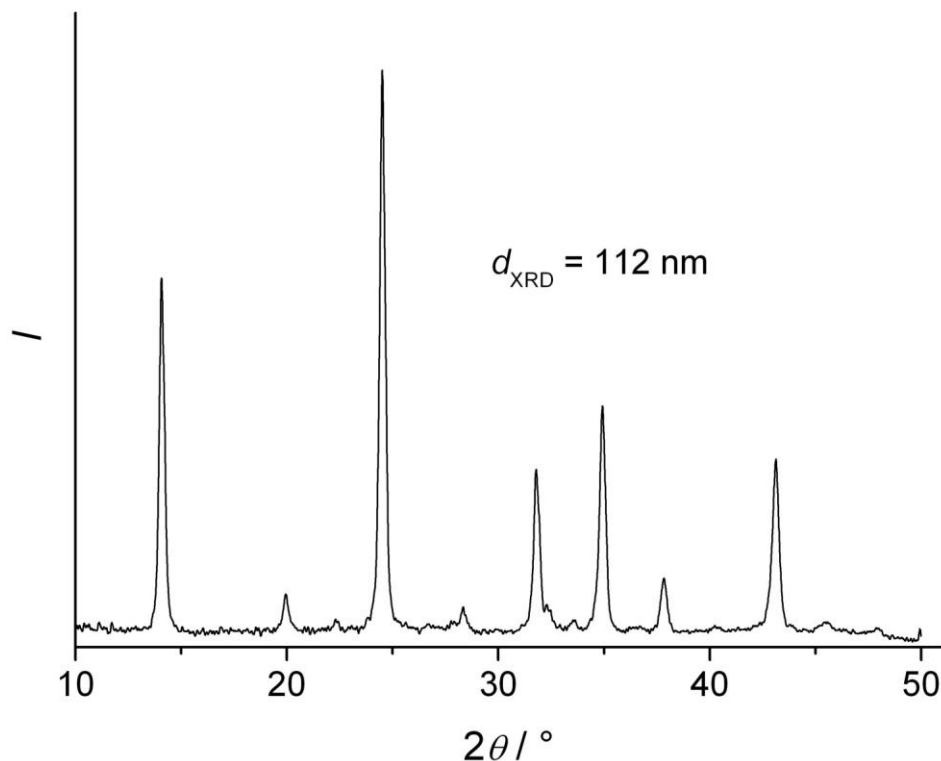


Abbildung 4.19: Röntgen-Pulverdiffraktogramm einer Probe des Syntheseansatzes Na-AlSi-SOD\_17.

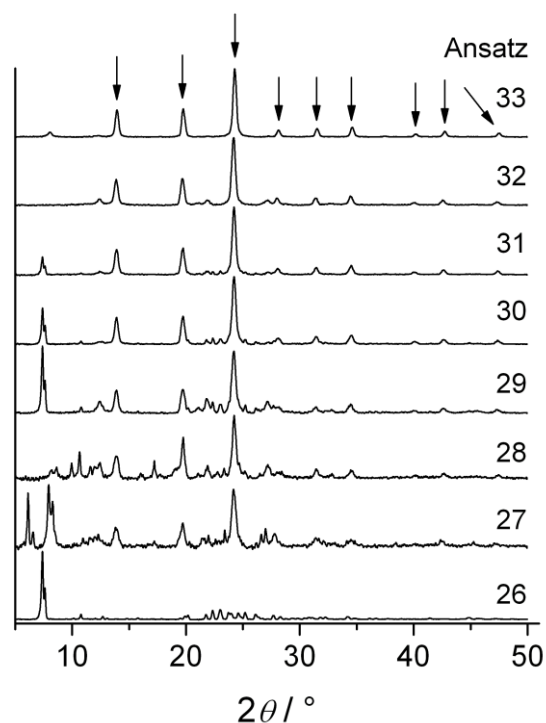
Die Anwendung der Mikrowellen-assistierten Hydrothermalsynthese auf das TMA-Sodalith-System zeigt nicht dieselbe Wirkung wie bei den MFI-Materialien. Zum einen befindet sich die Kristallisationszeit in einem zur konventionellen Methode vergleichbaren Rahmen. Zusätzlich ist es sehr viel schwieriger, phasenreine Produkte zu erhalten. In Tabelle 4.6 sind die Kristallisationszeiten und resultierenden Teilchengrößen der Ansätze TMA-AlSi-SOD\_26 bis 33 zusammengefasst. Die Abbildung daneben zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Synthesen. Nach einer Synthesezeit von 12 Stunden ist keine zeolithartige Phase zu identifizieren. Die im Diffraktogramm auftretenden Reflexe konnten durch einen Strukturdatenbankvergleich keiner Verbindung direkt zugeordnet werden [240]. Bei den Ansätzen 26-31 treten wahrscheinlich gleich mehrere Phasen auf. Vereinzelte Reflexe lassen sich zwar verschiedenen alumosilicatischen TMA-Verbindungen zuordnen, dafür fehlen aber andere charakteristische Beugungssignale zur vollständigen Identifizierung. Mit ansteigender

Kristallisationszeit vermindert sich das Auftreten von Fremdphasen und der TMA-AlSi-SOD dominiert.

Tabelle 4.6: MAHS von TMA-Sodalith und resultierende Teilchengrößen. Die Abbildung zeigt die Röntgen-Diffraktogramme der Syntheseansätze TMA-AlSi-SOD\_26-33.

Ansatz	$t / h$	$d_{XRD} / nm$
TMA-AlSi-SOD_33	72	41
TMA-AlSi-SOD_32	64	43
TMA-AlSi-SOD_31	56	36
TMA-AlSi-SOD_30	48	29
TMA-AlSi-SOD_29	40	29
TMA-AlSi-SOD_28	32	31
TMA-AlSi-SOD_27	24	35
TMA-AlSi-SOD_26	12	— a)

a) Teilchengröße nicht bestimmt, da amorphes Produkt (XRD)



Nach 72 Stunden konnte ein fast phasenreines Produkt in Form einer kolloidalen Suspension erhalten werden. Auch die Verbreiterung der Reflexe lässt auf ein nanokristallines Material schließen. Mittels SCHERRER-Gleichung konnte eine Teilchengröße von 41 nm bestimmt werden. Auffällig ist bei diesen Synthesen, dass sich die erhaltenen Teilchengrößen unabhängig von der Reaktionszeit in einer Größenordnung von etwa 30-40 nm bewegen. Kleinere Partikel konnten nicht beobachtet werden. Die Herstellung größerer Partikel durch eine Verlängerung der Kristallisationszeit wurde mit der MAHS-Methode nicht untersucht, da die Mikrowelle gegenüber den Syntheseöfen für solche Zwecke nicht ausgelegt ist. Der Vergleich mit der Mikrowellensynthese von Silicalit-1 lässt den Schluss zu, dass, aufgrund der geringeren Größe des TMA-Kations verglichen mit TPAOH, die Bildung einer Vielzahl an thermodynamisch instabileren Phasen durch die Anwendung von Mikrowellen gefördert wird.

Besonders die Variation der Teilchengröße, die im Zusammenhang mit der zweistufigen Membranpräparation von Interesse ist, kann durch die MAHS-

Technik ohne die Anwesenheit von störenden amorphen und kristallinen Fremdphasen nicht realisiert werden. Da bei diesen Reaktionsbedingungen keine Vorteile gegenüber der konventionellen Hydrothermalsynthese zu beobachten sind, wurden die Untersuchungen auf diesem Gebiet eingestellt.

#### 4.1.3 Synthese unter milderer Bedingungen

Eine weitere Möglichkeit, die Teilchengröße von Zeolith-Nanokristallen, welche aus klaren Syntheselösungen kristallisieren, gezielter beeinflussen zu können, ist die Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit durch die Anwendung milderer Reaktionsbedingungen. Die Durchführung in einem Glaskolben bei Atmosphärendruck und Temperaturen von 20 °C (Raumtemperatur) bis über 100 °C (Rückflusstemperatur) ermöglicht nicht nur das visuelle Beobachten des Kristallwachstums durch eine ansteigende Trübung der Reaktionslösung, sondern vor allem auch die Entnahme und Analyse von Proben nach bestimmten Kristallisationszeiten. Bei Synthesen unter hydrothermalen Bedingungen ist dies, ohne einen erheblichen Eingriff in das Reaktionssystem, undenkbar. Durch die mildere Reaktionsführung ist es möglich, z.B. kinetische und thermodynamische Aspekte bezüglich auftretender Kristallphasen zu untersuchen. Die Variation der Konzentration eines oder mehrerer Reaktanden, des pH-Wertes, der Temperatur oder etwa der Durchmischungsgeschwindigkeit und die dadurch auftretenden Veränderungen im Reaktionssystem können ebenso studiert werden wie das Auftreten von thermodynamisch instabilen Übergangsphasen oder Konkurrenzreaktionen. In der vorliegenden Arbeit wird dieses Verfahren angewendet, um das Kristallwachstum bestimmter Zeolithphasen durch Messung der Partikelgrößen von Proben, die zuvor nach verschiedenen Kristallisationszeiten einer Synthese entnommen wurden, zu untersuchen. Aus den ermittelten Werten lassen sich zeitabhängige Kristallisationskurven erstellen. Um eine bestimmte Teilchengröße für ein vorliegendes Reaktionssystem zu erhalten, kann die Zeit, nach der die Reaktion beendet und aufgearbeitet werden muss, einfach aus einem solchen Diagramm abgelesen werden.

Bei dem ersten Ansatz zur Synthese von nanokristallinem TMA-Sodalith aus Tabelle 3.6 wurden dem Reaktionssystem die einzelnen Proben in unregelmäßigen Abständen manuell entnommen, d.h. zur Probenentnahme wurde eine Pipette verwendet und der Reaktionskolben musste jedesmal geöffnet werden, wodurch ein nicht unerheblicher Eingriff in das Reaktionssystem erfolgte. Als Probengefäße wurden Messküvetten aus Polystyrol verwendet, damit die Teilchengröße der Proben unmittelbar nach



der Entnahme mittels dynamischer Lichtstreuung gemessen werden konnte. In Abbildung 4.20 ist der hydrodynamische Durchmesser der Teilchen und deren Größenverteilung aus den ersten neun Proben dargestellt. In der Tabelle sind die Reaktionszeiten, nach denen die Proben entnommen wurden, sowie die durchschnittlichen Partikelgrößen aufgeführt.

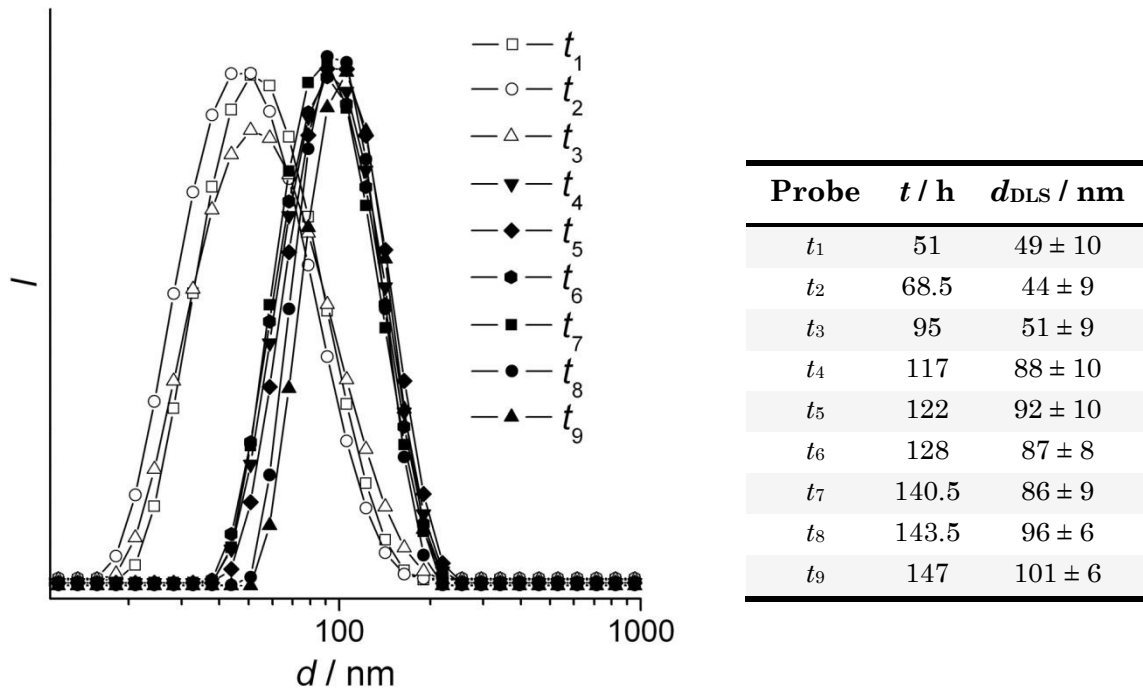


Abbildung 4.20: Hydrodynamischer Teilchendurchmesser und -größenverteilung aus DLS-Messungen von Proben, die dem Synthesansatz TMA-AlSi-SOD\_34 nach verschiedenen Kristallisationszeiten entnommen wurden.

Nach einer Kristallisationszeit von 117 Stunden ist ein deutlicher Wachstumsschub der Teilchen zu erkennen, was visuell durch den TYNDALL-Lichtstreuungseffekt verdeutlicht werden kann. Abbildung 4.21 zeigt die einzelnen Sodalith-Proben, die nur mit künstlichem Licht von oben bzw. zusätzlich seitlich von Laserlicht durchstrahlt werden. Während man bei den ersten drei Proben keine Streuung des Laserlichts erkennen kann, zeigt sich ab der vierten Probe der TYNDALL-Effekt. Die Proben  $t_{10}$  und  $t_{11}$  lassen aufgrund der Trübung kein Licht mehr durch, weswegen in diesen Fällen auch keine DLS-Messungen möglich waren.

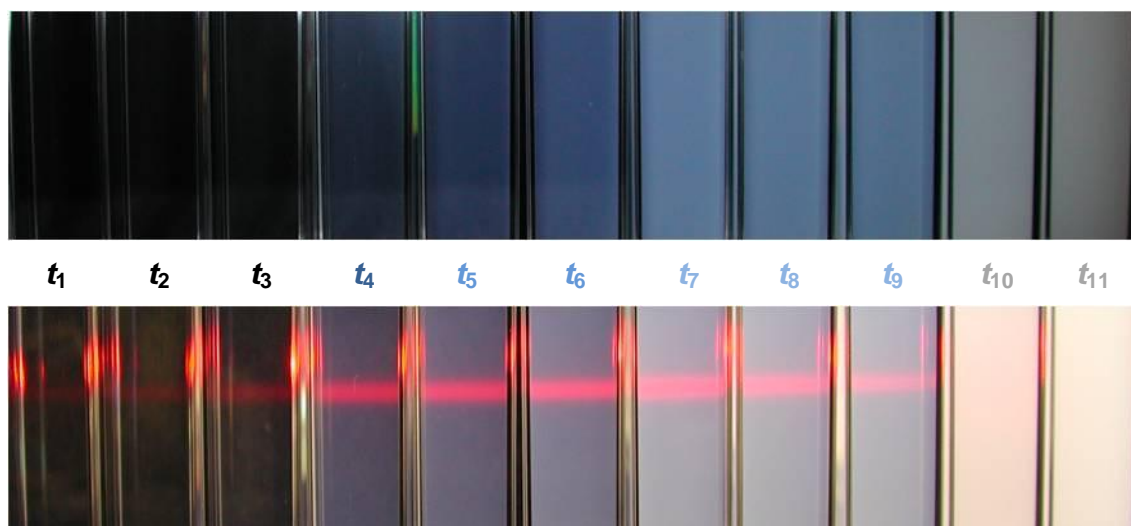


Abbildung 4.21: Visuelle Begutachtung des Kristallisationsverlaufs im Reaktionssystem des Ansatzes TMA-AlSi-SOD\_34 durch künstliches Licht (oben) und zusätzlich seitlich eingestrahltes Laserlicht (unten). Allein die visuell wahrnehmbare bläuliche Trübung der kolloidalen Suspensionen vermittelt den Kristallisationsfortschritt der Reaktion. Der Tyndall-Lichtstreuungseffekt bestätigt die Existenz von Nanopartikeln.

Nach der Isolation der Nanokristalle aus der Syntheselösung wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme angefertigt, die in Abbildung 4.22 dargestellt sind.

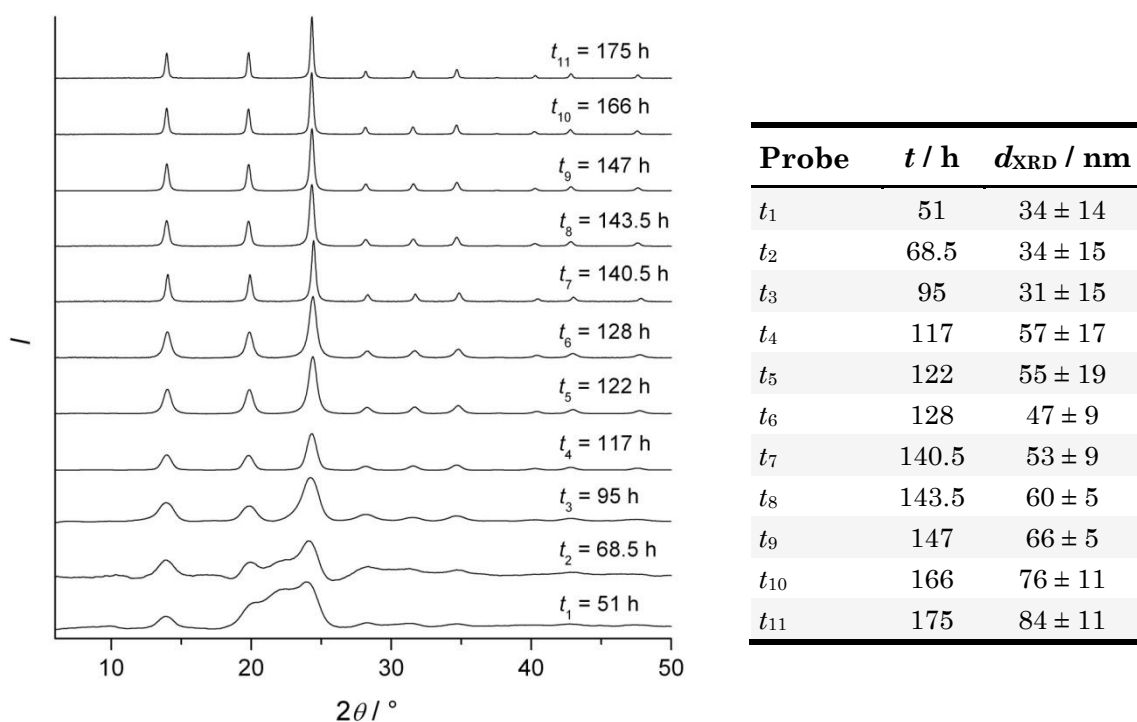


Abbildung 4.22: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Proben des Syntheseansatzes TMA-AlSi-SOD\_34, die nach unterschiedlichen Kristallisationszeiten dem Reaktionssystem entnommen wurden. Die Tabelle gibt die mittels der SCHERRER-Gleichung berechneten Teilchengrößen wieder.

Gegenüber mikrometer-großen Kristallen tritt eine deutliche Reflexverbreiterung in Erscheinung, die mit fortschreitender Reaktionszeit abnimmt. Die Bestimmung der Teilchengröße mithilfe der SCHERRER-Gleichung ergibt die in der Tabelle in Abbildung 4.22 zusammengetragenen Ergebnisse, wobei die Standardabweichung bei den ersten fünf Proben darauf zurückzuführen ist, dass aufgrund der geringen Intensitäten im Vergleich zum Untergrundrauschen nur einige der auftretenden Reflexe zur Berechnung der Linienverbreiterung verwendet werden konnten. Wiederum zeigt sich der bereits in den DLS-Messungen aufgetretene Wachstumsschub zwischen 95 und 117 Stunden Reaktionszeit. Die auftretenden Größenunterschiede zwischen den beiden Methoden lassen sich begründen. Während bei dem Messverfahren der dynamischen Lichtstreuung der hydrodynamische Teilchendurchmesser, d.h. die Größe des Primärpartikels und eine zusätzliche diffuse Hydrathülle, erfasst wird, erfolgt bei der Röntgen-Diffraktometrie die Beugung ausschließlich am kristallinen Teil der Partikel. Dieser Sachverhalt wurde bereits in Kapitel 3.4.1 (Bestimmung der Teilchengröße) diskutiert.

Aus den durch DLS und über Röntgen-Diffraktometrie ermittelten Teilchengrößen lassen sich nun Kristallisationskurven erstellen, die den Verlauf der Kristallisation in Abhängigkeit von der Reaktionszeit wiedergeben. Die in Abbildung 4.23 dargestellten Graphen zeigen einen typischen S-förmigen Kristallisationsverlauf.

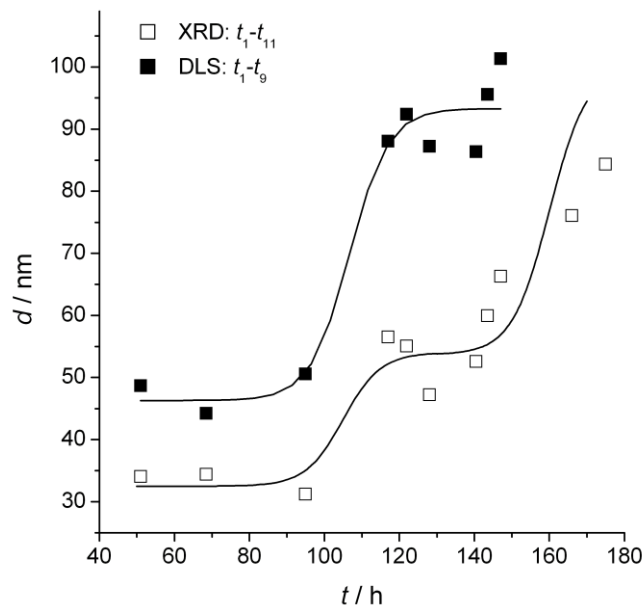


Abbildung 4.23: Kristallisationskurven für den Syntheseansatz TMA-AlSi-SOD\_34. Gegen die Kristallisationszeit sind die Teilchengrößen aufgetragen, die mittels DLS gemessen und über die Linienverbreiterungen in den Röntgen-Diffraktogrammen berechnet wurden.

Der sigmoidale Fit der Werte dient dazu, den Kurvenverlauf leichter erfassen zu können. Ein mathematischer Bezug wird dabei nicht vorausgesetzt. Die Teilchengröße variiert in den ersten 95 Stunden der Reaktion nur gering und im Rahmen der Standardabweichung. Beide Kristallisationsverläufe zeigen im selben Zeitfenster zwischen 95 und 120 Stunden einen Wachstumsschub auf eine durchschnittliche Teilchengröße von ungefähr 90 nm (DLS) bzw. 50 nm (XRD), der auch visuell durch eine ansteigende Trübung der Reaktionslösung beobachtbar ist (siehe Abbildung 4.21). Die DLS-Untersuchungen lassen bei den folgenden Proben kein weiteres Wachstum erkennen. Anhand der Röntgen-Pulverdiffraktogramme ist nach einer Stabilisierung der Teilchengröße zwischen 120 und 140 Stunden ein weiteres Kristallwachstum zu beobachten, welches allerdings über die nachfolgenden 40 Stunden stetiger verläuft.

Durch die Entwicklung einer vollautomatischen Probenentnahme, wie sie im experimentellen Teil (Kapitel 3.3.2.1, Synthese von Zeolith-Nanokristallen) vorgestellt wurde, können nicht nur viel genauere Volumina entnommen werden. Neben einer zeitlich exakten Programmierung wird außerdem das Reaktionssystem weit weniger gestört, da die Entnahme durch fest installierte Rohr- und Schlauchverbindungen erfolgt. Die Möglichkeit, Proben in beliebig kleinen Zeitabständen zu isolieren, eröffnet eine wesentlich detailliertere Untersuchung von Kristallisationsvorgängen. Getestet wurde unter anderem die Synthese von Silicalit-1-Nanopartikeln (Ansatz TPA-Si-MFI\_04). Die automatische Probenentnahme wurde nach einer Reaktionszeit von 44 Stunden gestartet. Von den entnommenen Proben wurde jeweils ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm angefertigt und die Teilchengröße mittels SCHERRER-Gleichung aus den Linienverbreiterungen der Reflexe berechnet. Die Röntgen-Diffraktogramme sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Reflexe in den  $2\theta$ -Bereichen von  $7-10^\circ$  und von  $22-25^\circ$  vergrößert abgebildet. Gegenüber der manuellen Entnahme von nur elf Proben beim Syntheseansatz TMA-AlSi-SOD\_34 ergibt die erhöhte Anzahl an regelmäßig entnommenen Proben ein sehr viel genaueres Bild von den Intensitätsveränderungen der auftretenden Reflexe. Auf diese Weise kann z.B. das Auftreten von Fremdphasen einer genauen Reaktionszeit zugeordnet werden. In den Röntgen-Diffraktogrammen ist ein Anstieg der Reflexintensitäten mit der Reaktionszeit zu erkennen.

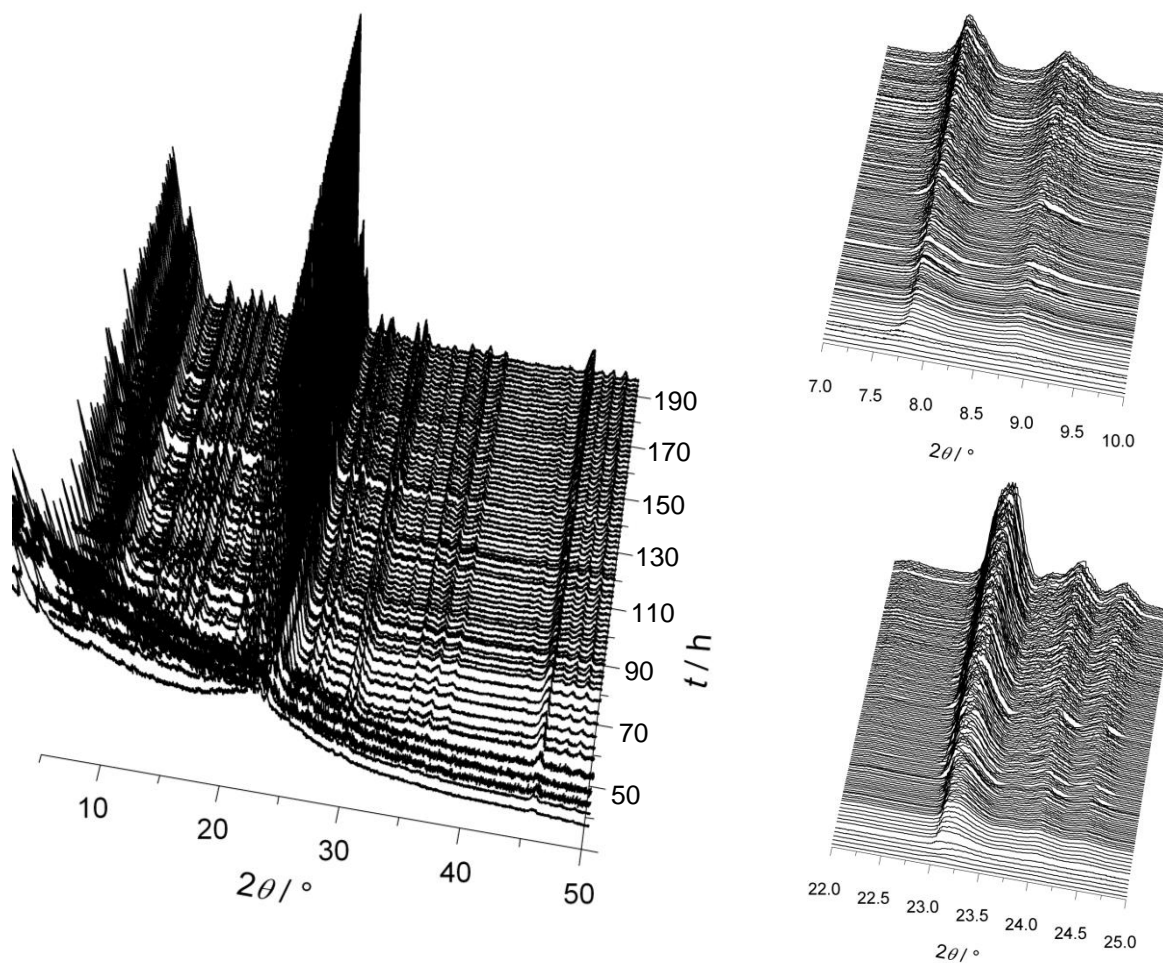


Abbildung 4.24: Röntgen-Diffraktogramme der Proben des Syntheseansatzes TPA-Si-MFI\_04, die nach unterschiedlichen Kristallisationszeiten dem Reaktionssystem automatisch entnommen wurden.

Aus den berechneten Teilchengrößen konnte auch hier eine Kristallisationskurve erstellt werden (Abbildung 4.25). Nach 60 Stunden Reaktionszeit konnte eine Trübung der Syntheselösung beobachtet werden, die sich in der Kristallisationskurve mit einem Anstieg der Teilchengröße auf etwa 50-70 nm widerspiegelt. Nach einer Kristallisationszeit von ungefähr 80-100 Stunden stellt sich für weitere 60 Stunden eine Teilchengröße zwischen 50 und 120 nm ein, wobei jedoch kein richtiges Plateau entsteht, sondern bereits eine leichte Zunahme der Teilchengröße beobachtet werden kann. Ein weiterer Wachstumsschub kann zwischen 150 und 170 Stunden beobachtet werden. Im Kurvenverlauf treten gewisse Schwankungen auf, die einen Anstieg der Teilchengröße über jeweils einige Stunden erkennen lassen, bevor die Größe der Partikel wieder abnimmt. Im Synthese-System wird ein abruptes Kristallwachstum über eine Reaktionszeit von 60 Stunden verhindert. Danach wird anscheinend eine kritische Größe überschritten und die Teilchen nehmen

in ihrer Größe weiter zu. Hier sind weitere Untersuchungen bzgl. verschiedener Syntheseparameter erforderlich, um genauere Aussagen treffen zu können.

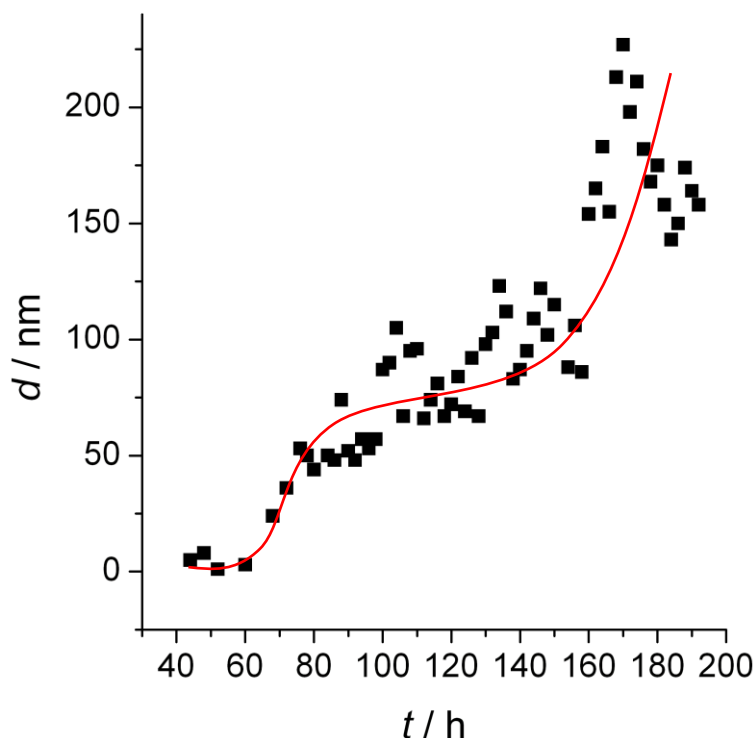


Abbildung 4.25: Kristallisationskurve für den Syntheseansatz TPA-Si-MFI\_04. Gegen die Kristallisationszeit sind die Teilchengrößen aufgetragen, die über die Linienverbreiterungen in den Röntgen-Diffraktogrammen berechnet wurden (Linie: Fit).

#### 4.1.4 Stabilität von kolloidalen Suspensionen

Eine hohe Stabilität kolloidaler Zeolith-Sole ist aus mehreren Gründen von hoher Wichtigkeit. Zum einen können größere Mengen an Nanokristallen in einem Flüssigmedium gelagert bzw. transportiert werden, wodurch die zumeist sehr aufwändigen Isolierungs-, Trocknungs- und Redispergierschritte entfallen. Weitaus wichtiger ist die Stabilität einer solchen Suspension allerdings für die gleichmäßige Beschichtung von Substraten durch verschiedene Techniken wie z.B. das Dip-Coating-Verfahren oder die elektrostatische Anhaftung der Nanopartikel auf eine entgegengesetzt geladene Oberfläche. Das Auftreten von Agglomeraten führt zur Präzipitation und zur Verringerung der Konzentration von Nanokristallen im Flüssigmedium. Folglich werden ungleichmäßige Beschichtungen durch erhebliche

Konzentrationsunterschiede anhaftender Partikel auf der Oberfläche bzw. durch die Abscheidung von Agglomeraten (siehe Kapitel 4.2.2) erhalten.

Abbildung 4.26 zeigt die hydrodynamische Teilchengrößenverteilung der Probe TMA-AlSi-SOD\_02. In der Abbildung sind zwei Graphen dargestellt. Gemessen wurde die Probe direkt nach der Synthese und nochmals nach einer dreimonatigen Lagerung unter statischen Bedingungen und bei Raumtemperatur. Vor der zweiten Messung erfolgte keine Ultraschall-behandlung. Evtl. über die Lagerzeit entstandene Agglomerate wurden so nicht zerstört.

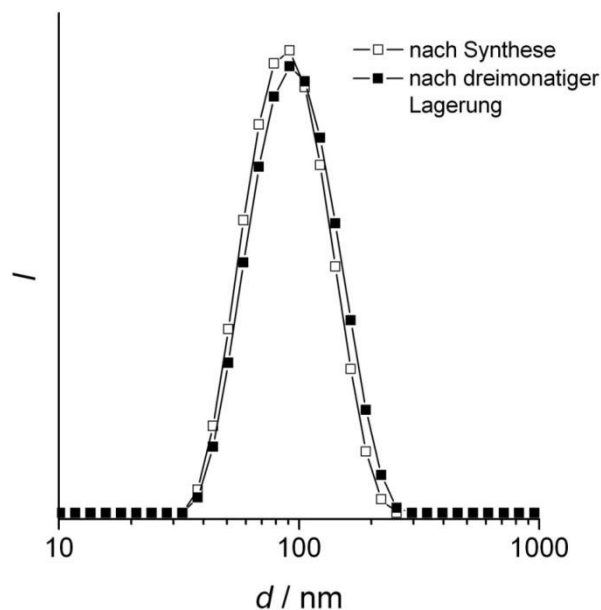


Abbildung 4.26: DLS-Untersuchung der Größe und Größenverteilung von TMA-AlSi-SOD-Nanokristallen in einer kolloidalen Suspension direkt nach der Synthese und nach dreimonatiger Lagerung.

Die DLS-Messungen zeigen eine gleiche Teilchengrößenverteilung in der frisch hergestellten bzw. gelagerten kolloidalen Suspension. Nach drei Monaten tritt weder ein Präzipitationseffekt durch Agglomeration noch ein Anstieg der Partikelgröße auf, was auf ein weiteres Wachstum der Teilchen deuten würde. Diese Untersuchungen zeigen, dass die kolloidalen Sodalithsole stabil und lagerungsfähig sind.

Ein Maß für die Stabilität solcher kolloidalen Suspensionen ist das Zeta-Potential. Als Faustregel gilt, dass eine Oberflächenladung von mehr als 30 mV bzw. weniger als -30 mV zur Stabilisierung eines Sols durch die gegenseitige Abstoßung der Teilchen untereinander führt. In Abbildung 4.27 sind die Zeta-Potentiale der hergestellten SOD- und MFI-Nanokristalle in wässrigem und methanolischem Medium in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt.

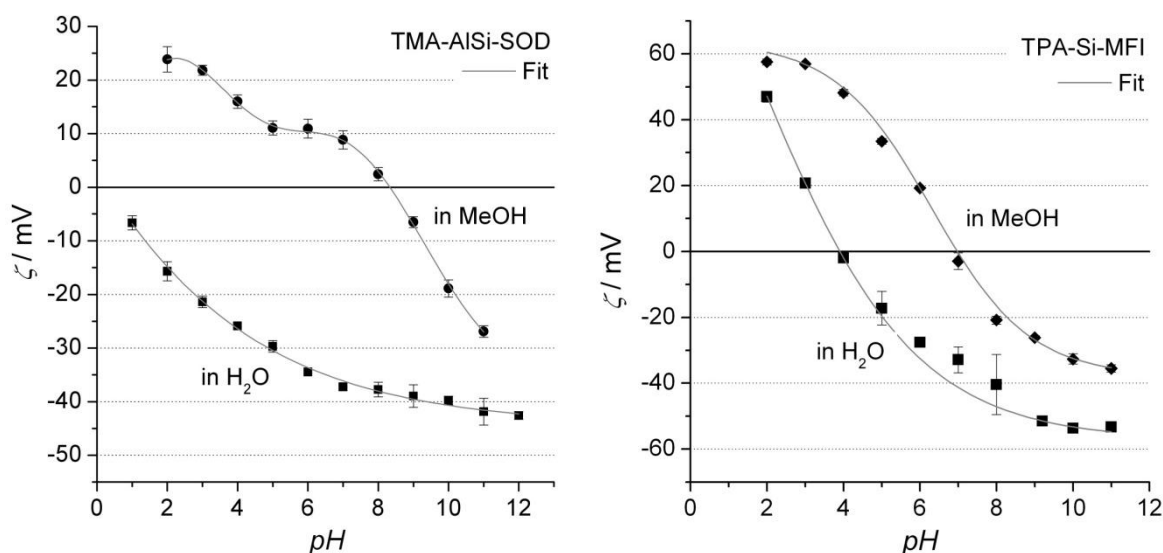


Abbildung 4.27: Zeta-Potentiale von TMA-AlSi-SOD (links) und TPA-Si-MFI (rechts) in wässrigem und methanolischem Medium.

Der isoelektrische Punkt, an dem das Zeta-Potential den Wert Null hat, liegt bei der SOD-Probe im wässrigen Medium unter pH 1. Fast über den gesamten pH-Bereich besitzen die Nanokristalle eine negative Oberflächenladung. Von pH 5 bis 12 sollte die Suspension gemäß oben erwähnter Regel stabil sein und keine Präzipitationseffekte aufweisen. Abbildung 4.28 bestätigt diesen Sachverhalt. Sie zeigt die wässrige SOD-Suspension bei verschiedenen pH-Werten.

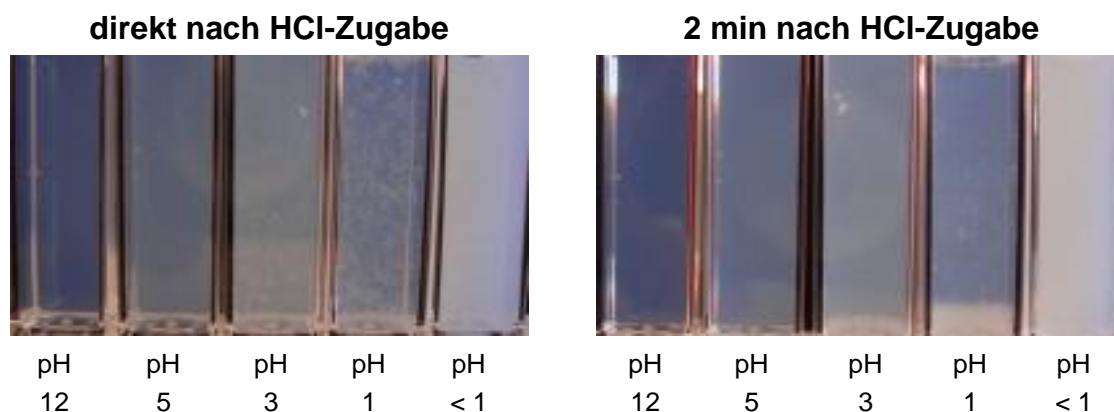


Abbildung 4.28: Kolloidale Suspension von TMA-AlSi-SOD in Wasser. Abhängig vom pH-Wert ändert sich das Zeta-Potential der Teilchen. Im zunehmend sauren pH-Bereich kommt es zu verstärkter Agglomeration. Bereits zwei Minuten nach HCl-Zugabe haben sich die Agglomerate größtenteils am Boden abgesetzt.



Während im zunehmend Säuren verstärkte Präzipitation durch Agglomeration auftritt, bleibt die Suspension ab einem pH-Wert oberhalb von 5 stabil. In Methanol als Dispergiermittel zeigt das Zeta-Potential der SOD-Nanopartikel enorme Abweichungen von jenem im Wässrigen. Der isoelektrische Punkt liegt bei pH 8.33. Im gesamten pH-Bereich von 2-11 wird weder eine positive noch negative Oberflächenladung von über 30 mV erreicht, die zur Stabilisierung der Suspension führen würde.

Ein ähnlicher Effekt kann bei TPA-Silicalit-1 beobachtet werden. Wie auch beim Sodalith, verschiebt sich der isoelektrische Punkt in Methanol in den leicht basischen Bereich. Allerdings kann sowohl im wässrigen wie auch im methanolischen Medium die Grenze von -30 bzw. +30 mV überschritten werden. Das Dispergiermittel besitzt demnach einen großen Einfluss auf das Zeta-Potential zeolithischer Nanopartikel.

## 4.2 Seeding – Aufbringen von Kristallkeimen auf Substrate

Nachdem die Synthese nicht-aggregierter Sodalith-Nanopartikel mit einer Teilchengröße von etwa 50 nm und einer schmalen Teilchengrößenverteilung erfolgreich gelungen ist, können diese nun auf ein poröses Substrat aufgebracht werden. Damit im nachfolgenden zweiten Kristallisationsschritt ein gleichmäßig dünner und möglichst defektfreier Sodalith-Film entsteht, müssen durch das Aufbringen der Keimkristalle ideale Voraussetzungen geschaffen werden. Im Idealfall wird eine Monolage solcher Keime auf dem Substrat abgeschieden, und zwar so, dass die Oberfläche vollständig bedeckt ist. Besitzen die Nanoteilchen eine plättchenförmige Morphologie, wie es z.B. bei der MFI-Struktur der Fall sein kann, so kann der Permanentträger „gekachelt“ werden. Dadurch, dass sich die Kristallite mit ihren flachen Seiten parallel zur Oberfläche ausrichten, kann bereits durch das „Seeding“ (Aufbringen von Keimkristallen) eine Orientierung der Porengeometrie erreicht werden [84]. Bei gleichachsigen Kristallen, wie sie im Sodalith-System zu finden sind, werden diese allerdings statistisch orientiert. In Kapitel 2.5.2 wurden bereits zahlreiche Möglichkeiten der Abscheidung von Nanoteilchen auf die Oberfläche eines Substrats erwähnt. Im Folgenden wird auf die in dieser Arbeit verwendeten Techniken zum Aufbringen von Sodalith-Nanokristallen auf poröse  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramikflachträger eingegangen: Die Dip-Coating-Methode und die elektrostatische Anhaftung.

### 4.2.1 Dip-Coating-Prozess

Um mit der Dip-Coating-Technik möglichst dünne und gleichmäßige Schichten von Nanopartikeln zu erhalten, wurde hier eine 2.5 %ige Sodalith-Suspension in 1 molarer Ammoniak-Lösung verwendet. Durch Ultraschallbehandlung können die Sodalith-Keime schnell und vollständig redispergiert werden und bilden im alkalischen Bereich stabile kolloidale Sole. Auf diese Weise wird die Bildung von Agglomeraten, die sich auf dem Substrat abscheiden können, vermieden. Von den Membranscheiben wurden vor und nach dem Dip-Coating-Prozess Röntgen-Diffraktogramme erstellt, die in Abbildung 4.29 dargestellt sind. Neben den sehr schmalen Reflexen des  $\alpha$ -Aluminiumoxid-Trägers treten die deutlich verbreiterten Reflexe der nanokristallinen Sodalith-Phase auf. Eine Intensitätsänderung, die auf eine Orientierung der Kristalle deuten würde, ist im Vergleich zum Bulkmaterial nicht zu erkennen. Die zusätzlich auftretenden Reflexe (im Diffraktogramm mit Pfeilen gekennzeichnet) sind nach einem darauffolgenden Kristallisationsprozess unter hydrothermalen Bedingungen nicht mehr vorhanden (siehe Kapitel 4.3.2) und können damit

Verunreinigungen zugeordnet werden, die sich während des Dip-Coating- oder Trocknungsprozesses auf der Probe abgeschieden haben.

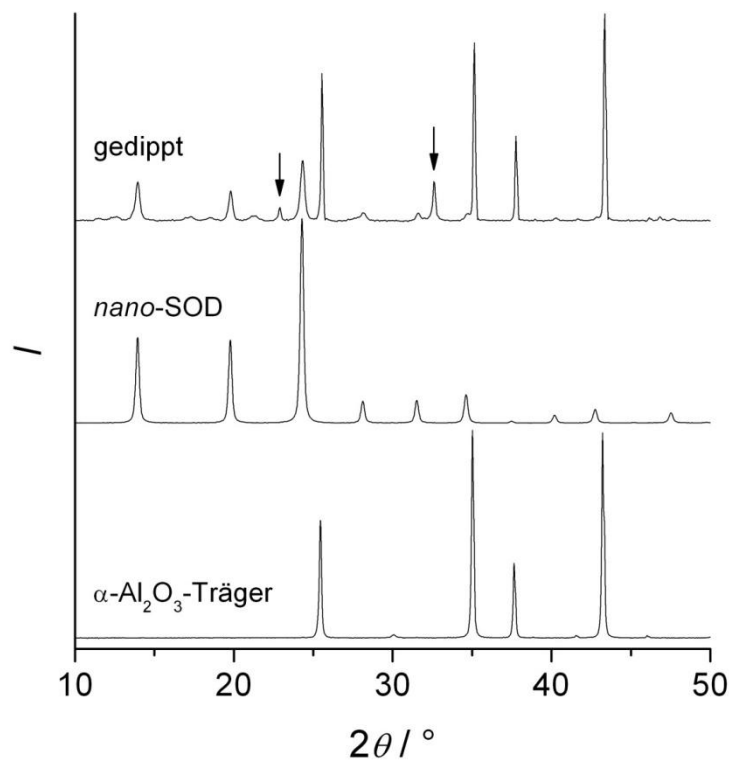


Abbildung 4.29: Röntgen-Diffraktogramme einer durch Dip-Coating behandelten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membranscheibe im Vergleich mit einem unbehandelten Träger und mit nanokristallinem TMA-AlSi-Sodalith. Die Pfeile markieren Fremdreflexe, die auf Verunreinigungen zurückzuführen sind.

In Abbildung 4.30 sind die REM-Aufnahmen von den gedippten Membranscheiben dargestellt. Bei geringer Vergrößerung scheint der Film aus Nanopartikeln recht gleichmäßig zu sein. Die Vergrößerung der dunklen Flecken zeigt allerdings große Makrodefekte, die mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Trocknungsprozess zuzuschreiben sind. Durch die Verdampfung des Wassers, welches während der Auftragung des Films in die Hohlräume zwischen den Nanoteilchen eingeschlossen wurde, entstehen Risse und Löcher mit Abmessungen von einigen zehn Mikrometern. Solche großen Makrodefekte werden sich im zweiten Kristallisationsschritt, in denen die Nanokristalle zu einem Film miteinander verwachsen sollen, fortpflanzen. Eine Membran mit Fehlern dieses Ausmaßes wird keine Trennwirkung besitzen.

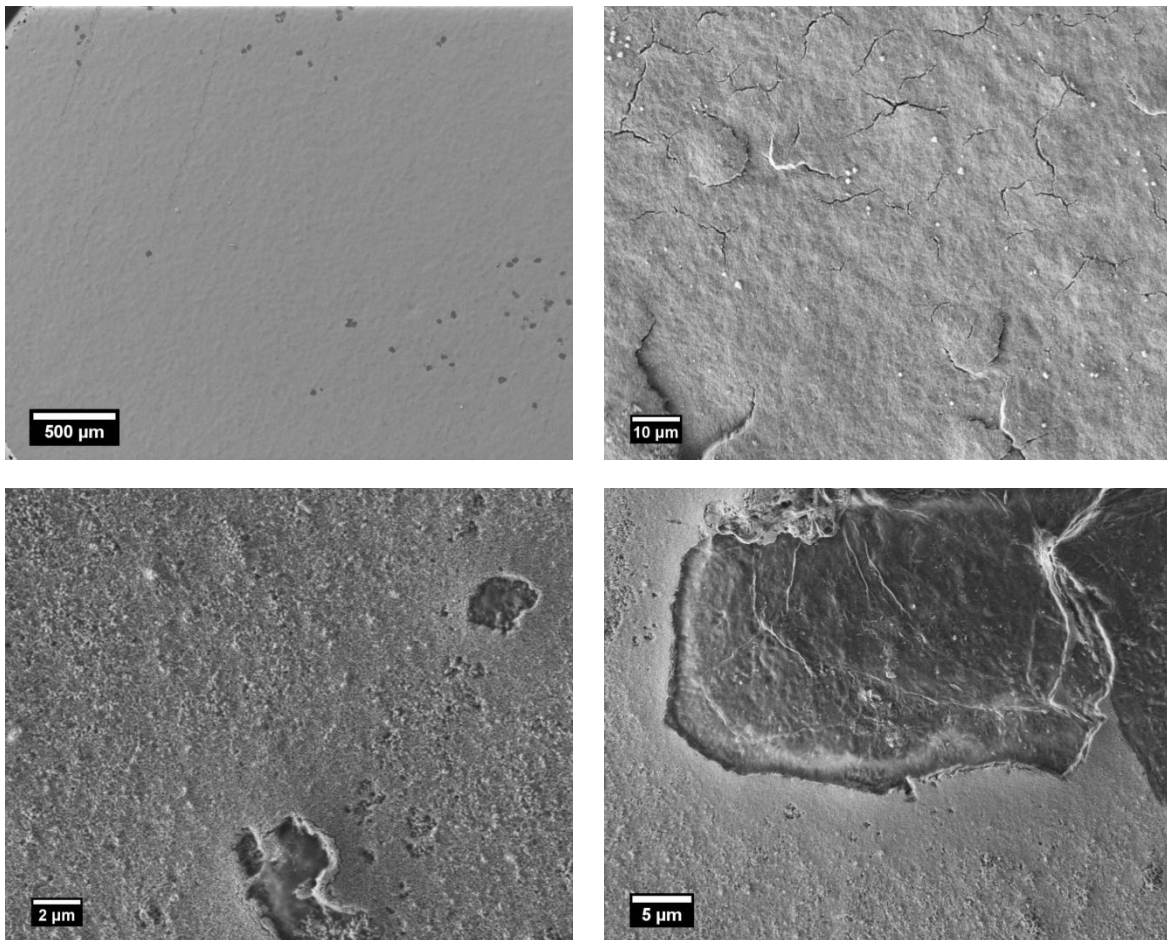


Abbildung 4.30: REM-Aufnahmen von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramikscheiben, die durch das Dip-Coating-Verfahren mit Sodalith-Nanokristallen beschichtet wurden.

Folglich scheint die Dip-Coating-Technik in der gezeigten Form nicht die richtige Methode zu sein, um gleichmäßige Monolagen von Zeolith-Nanokristallen auf porösem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu erzeugen.

#### 4.2.2 Elektrostatische Adhäsion

Das Prinzip der elektrostatischen Anhaftung von Nanoteilchen an eine Substratfläche beruht auf der Existenz unterschiedlicher Oberflächenladungen. Dazu müssen die Zeta-Potentiale (Maß für die Oberflächenladung, siehe Kap. 3.5.2 und 4.1.4) beider Verbindungen bekannt sein. Die Deckschicht der Keramikmembranscheiben besteht aus ca. 50 nm großen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln. Für die Zeta-Potentialmessungen wurde kommerziell erhältliches  $\alpha$ -Korund-Nanopulver (siehe Anhang A 1) verwendet, das die gleiche Teilchengröße aufwies. Abbildung 4.31 zeigt die Zeta-Potentiale von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und TMA-AlSi-SOD-Nanopartikeln in Abhängigkeit vom pH-Wert.

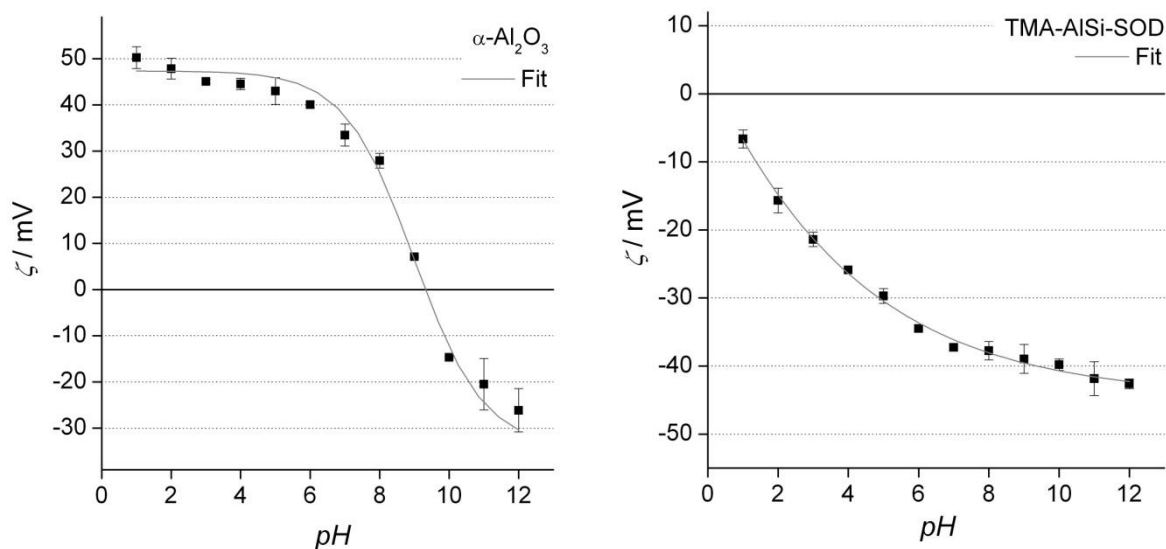


Abbildung 4.31: Zeta-Potentiale von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopulver (links) und TMA-AlSi-SOD-Nanokristallen.

Der isoelektrische Punkt, an dem das Zeta-Potential Null ist, bzw. eine Ladungsumkehr erfolgt, liegt beim Aluminiumoxid bei pH 9,3. Im sauren bis neutralen pH-Bereich ist das Potential stark positiv, im Basischen wird es negativ. Die Sodalith-Partikel besitzen im gesamten pH-Bereich von 1-12 ein negatives Zeta-Potential. Allerdings lassen sich nur oberhalb eines pH-Wertes von 5 stabile kolloidale Suspensionen erhalten (siehe Kap. 4.1.4). Im Säuren kommt es zu Präzipitationseffekten durch Agglomeration der Teilchen. Die Zeta-Potentiale beider Verbindungen weisen im Bereich von pH 2-9 eine genügend hohe Ladungsdifferenz auf, um sich elektrostatisch anzuziehen. Tatsächlich gelingt die Anhaftung der SOD-Partikel an die Korundoberfläche, wenn die Sodalith-Suspension auf pH 2 eingestellt wird. Die Abscheidung von großen Agglomeraten verhindert allerdings die Ausbildung einer dünnen und

gleichmäßigen Schicht. Der Grund für das Auftreten der Agglomerate sind die, gegenüber den repulsiven, abstoßenden Kräften, dominierenden attraktiven Wechselwirkungen zwischen den dispergierten Teilchen. Durch das geringe Zeta-Potential von ungefähr  $-14$  mV wird der Abstand zwischen den Nanopartikeln vermindert und die VAN DER WAALSSche Anziehung überwiegt. Wie schon die im Falle des Dip-Coating-Verfahrens auftretenden Risse und Löcher sind die großen Agglomerate als Makrodefekte zu bewerten. Ein anschließender Kristallisationsprozess würde nur ein lokales Wachstum auf der Trägeroberfläche bewirken, nämlich genau an den Stellen, an denen ein gehäuftes Vorkommen von Keimkristallen existiert, also an den agglomerierten Partikeln. In Abbildung 4.32 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der auf diese Weise beschichteten Träger dargestellt.

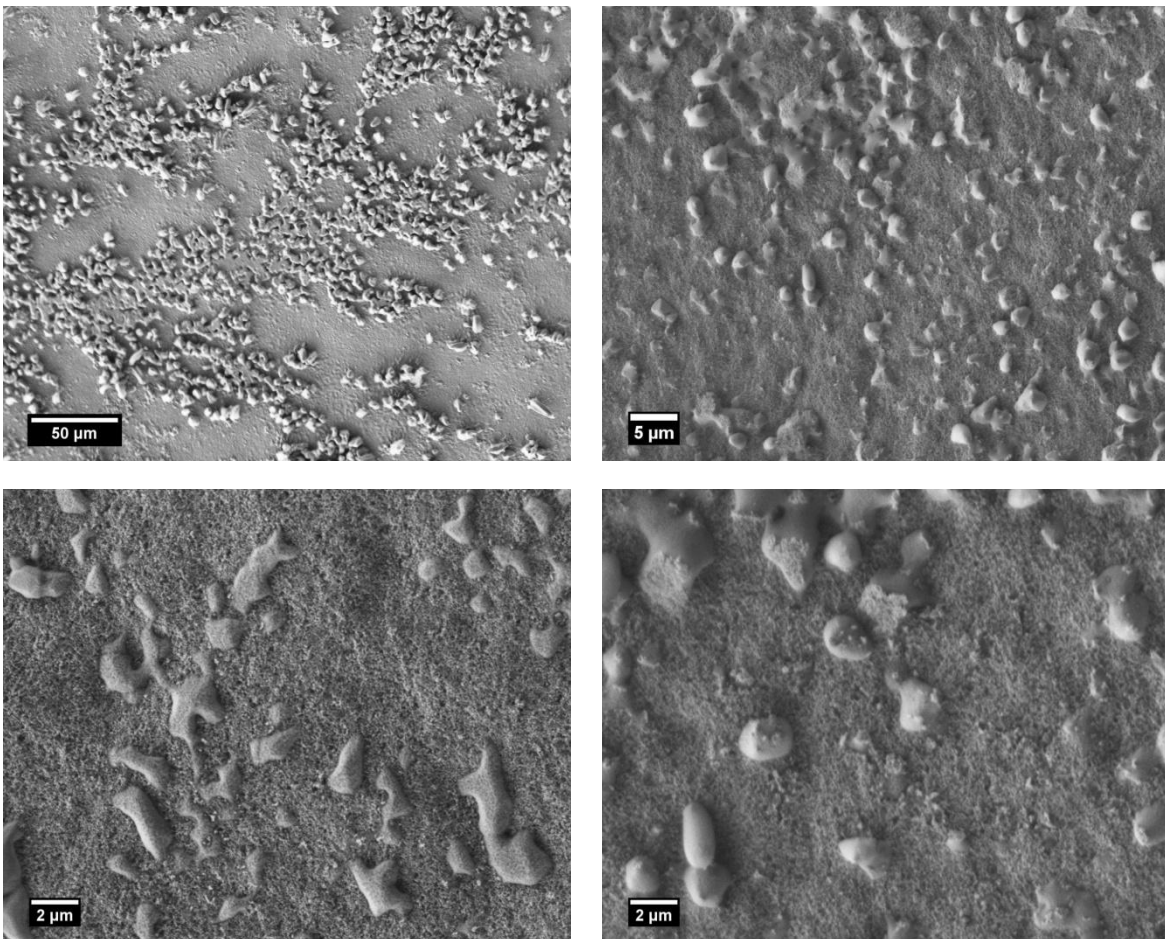


Abbildung 4.32: REM-Aufnahmen von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikscheiben, die durch elektrostatische Anhaftung bei einem pH-Wert von 2 mit Sodalith-Nanokristallen beschichtet wurden.

Die Bildung von Agglomeraten kann unterbunden werden, indem das Zeta-Potential negativer eingestellt wird. Aus Abbildung 4.33 ist ersichtlich, dass

die Oberflächenpotentiale beider Verbindungen in einem pH-Bereich von 5-8 mehr als +30 mV bzw. weniger als -30 mV betragen und dass damit sowohl eine Stabilisierung der SOD-Suspension erreicht werden kann als auch eine genügend hohe Potentialdifferenz zur elektrostatischen Adhäsion vorliegt.

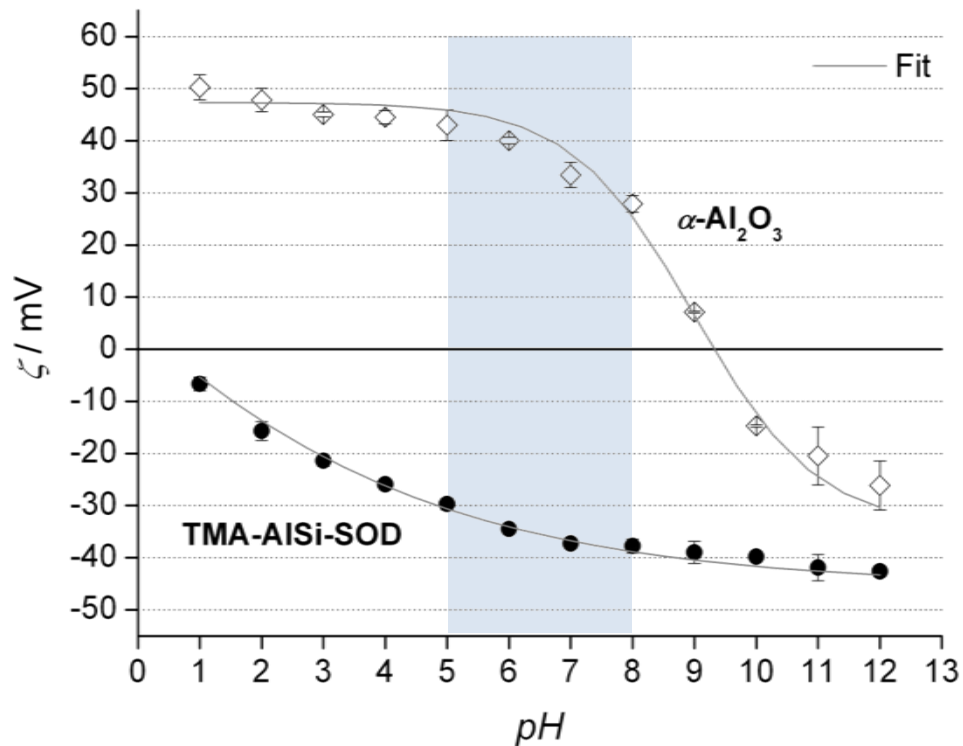


Abbildung 4.33: Vergleich der Zeta-Potentiale von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und TMA-AlSi-SOD. Im pH-Bereich von 5-8 ist die Potentialdifferenz ausreichend hoch für eine elektrostatische Anziehung beider Verbindungen. Gleichzeitig wird eine Stabilisierung der kolloidalen Sodalith-Suspension gewährleistet.

Bei pH 6.5 sollte demnach die elektrostatische Anhaftung der Sodalith-Nanopartikel an die Oberfläche von  $\alpha$ -Aluminiumoxid-Keramikscheiben zur Ausbildung gleichmäßig dünner Schichten führen.

In Abbildung 4.34 sind die REM-Aufnahmen von Membranscheiben dargestellt, die auf diese Weise beschichtet wurden.

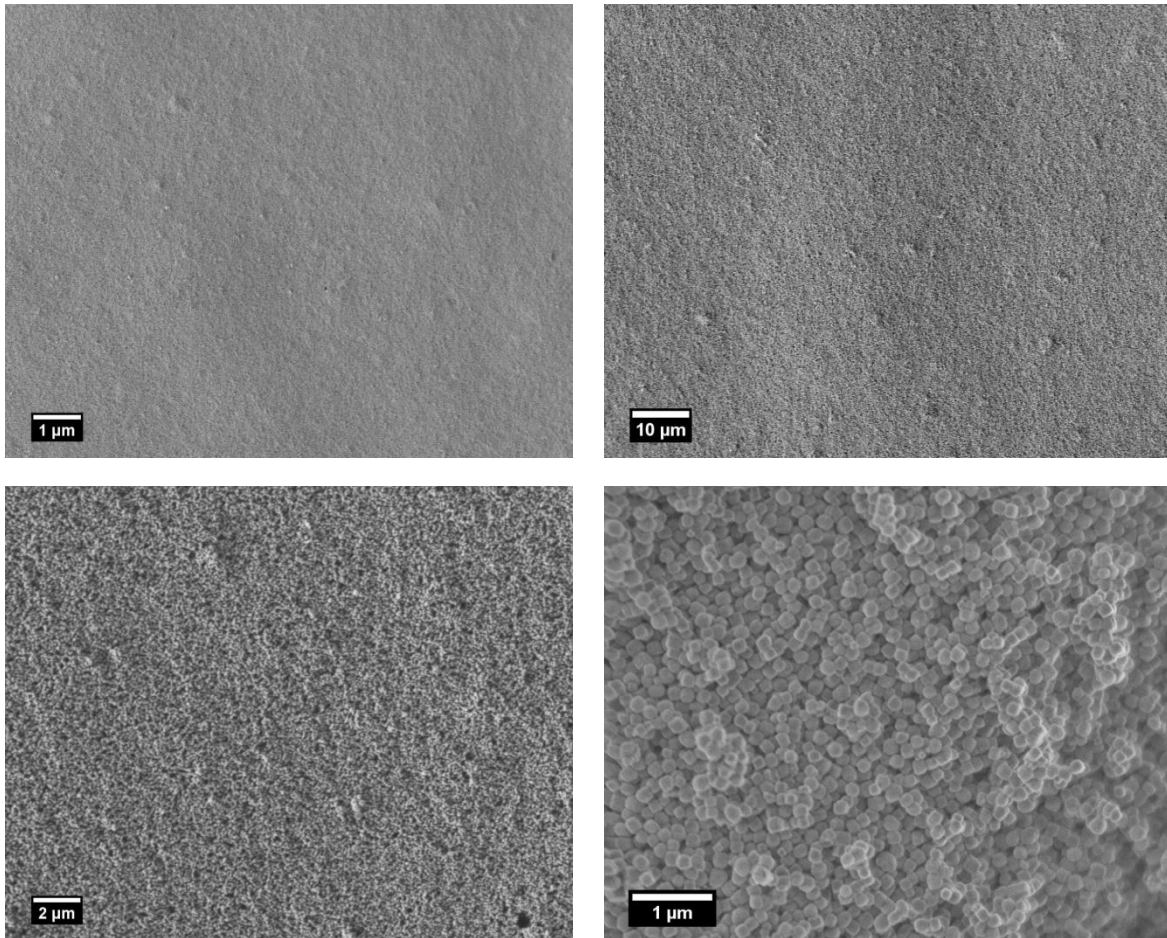


Abbildung 4.34: REM-Aufnahmen von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramikscheiben, die durch elektrostatische Anhaftung bei einem pH-Wert von 6.5 mit Sodalith-Nanokristallen beschichtet wurden.

Bei geringer Vergrößerung zeigt die Trägeroberfläche keine Anzeichen von makroskopischen Defekten in Form von Rissen, Löchern oder Agglomeraten. Auch bei näherer Betrachtung wird deutlich, dass die erhaltenen Schichten sehr gleichmäßig sind.

Um eine Aussage über die Qualität der Beschichtungen machen zu können, wurden die behandelten Membranscheiben röntgenographischen Untersuchungen unterzogen. In Abbildung 4.35 sind die Diffraktogramme der bei pH 2 und pH 6.5 beschichteten Träger im Vergleich zu denjenigen einer gedippten und einer unbehandelten Korundmembranscheibe dargestellt.



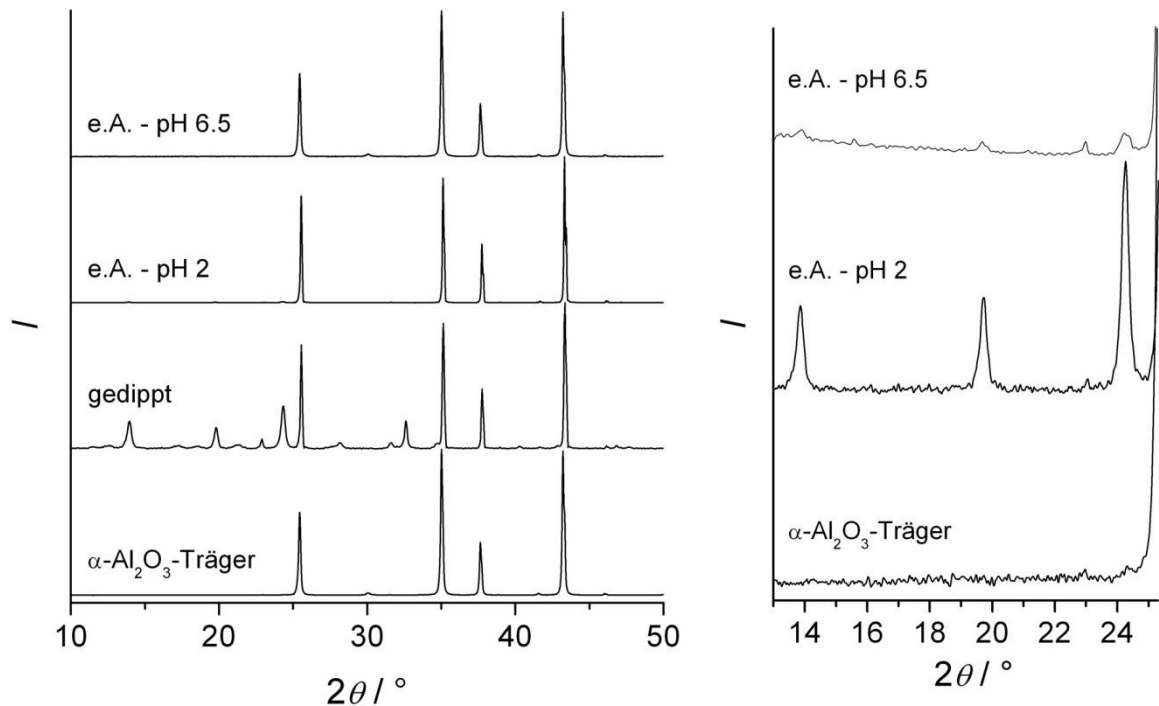


Abbildung 4.35: Röntgen-Diffraktogramme von bei verschiedenen pH-Werten mittels elektrostatischer Anhaftung (e.A.) beschichteten  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägern im Vergleich zu einer gedippten und einer unbehandelten Probe (links); 270fache Vergrößerung der Diffraktogramme im Winkelbereich von 13-25,25°  $2\theta$  (rechts).

Während die Sodalith-Reflexe des bei pH 2 beschichteten Membranträgers mit deutlich geringerer Intensität gegenüber der gedippten Probe in Erscheinung treten, sind sie im Diffraktogramm des bei pH 6.5 behandelten Trägers nicht mehr zu erkennen. Die starke Vergrößerung (Faktor 270) der Reflexe bei 13.94°, 19.78° und 24.29°  $2\theta$  von den elektrostatisch beschichteten Proben und der unbehandelten Keramikscheibe zeigt jedoch auch bei dieser Probe die Beugungssignale für die Sodalith-Phase in sehr geringer Intensität. Es wurden demnach nur geringe Mengen an Sodalith-Nanokristallen bei pH 6.5 elektrostatisch angehaftet. Von einer idealen Monolage ist hier zwar nicht auszugehen und eine Orientierung der Impfkristalle liegt erwartungsgemäß auch nicht vor. Dennoch bieten die Beschichtungen gute Voraussetzungen zur Ausbildung von gleichmäßig dünnen und dichten Sodalith-Filmen durch einen anschließenden Kristallisationsschritt.

### 4.3 Sodalith-Filme

In den folgenden Kapiteln wird auf die Erzeugung von Sodalith-Filmen mittels direkter bzw. zweistufiger Kristallisation eingegangen. Diese beiden Methoden stellen den gegenwärtigen Stand der Technik in der Präparation von Zeolith-Membranen dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl aluminosilicatische Sodalith-Filme als auch solche aus reinem  $\text{SiO}_2$  hergestellt. Der Hauptschwerpunkt lag dabei auf der Herstellung von Silica-Sodalith-Filmen. Sollte es gelingen, dünne und dichte Schichten zu erzeugen und anschließend das zur Synthese notwendige SDA aus den Hohlräumen der Clathrasil-Struktur zu entfernen, wäre ein Zugang zu qualitativ hochwertigen Molekularsieb-Membranen, welche hohes Potential zur Trennung kleinster Atome und Moleküle besitzen, geschaffen. Aufgrund der engen Sechseringe als Porenzugangsfenster besteht bei diesem Material die Möglichkeit der hochselektiven Separation kleinster Moleküle und Atome wie Wasserstoff, Helium, Ammoniak oder Wasser. Als weiteren Vorteil gegenüber den aluminosilicatischen Sodalithen kann die ladungsfreie Netzwerkstruktur angesehen werden, die sich inert gegenüber den zu trennenden Stoffen verhält und damit eine Qualitätsverbesserung der Membran mit sich bringt.

Bei den Synthesen der Sodalith-Filme wurde eine Halterung aus Teflon zur vertikalen Positionierung der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membranscheiben eingesetzt (siehe Abbildung 3.4, Kap. 3.2.3, S. 57). In Abbildung 4.36 ist die Kristallisation auf einem Permalentsubstrat in der horizontalen Position des Trägers und unter Verwendung der Teflonhalterung schematisch dargestellt.

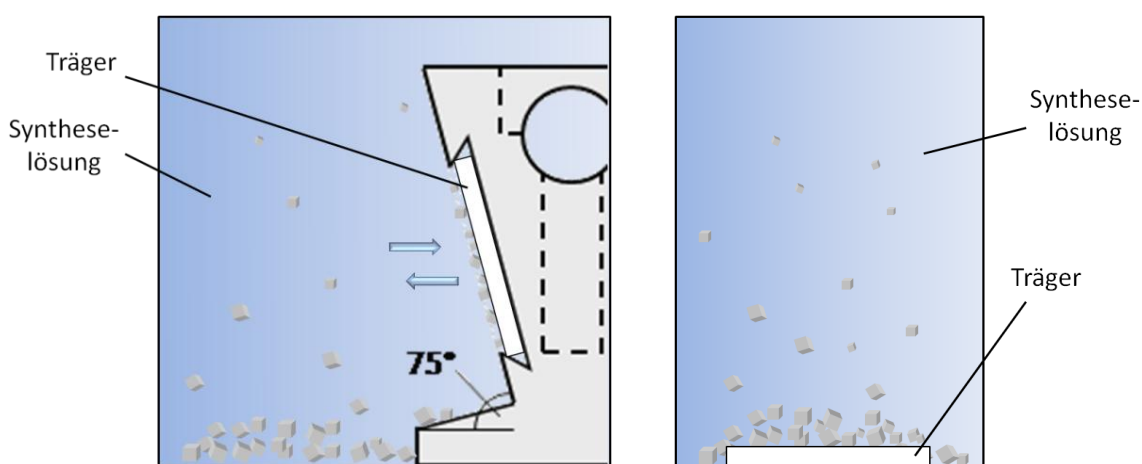


Abbildung 4.36: Die Kristallisation eines Sodalith-Films auf einem Keramikträger, der unter Verwendung eines Teflonhalters in der vertikalen (links) bzw. ohne Halterung in der horizontalen Position (rechts) ausgerichtet ist.

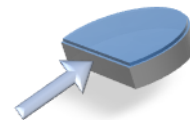
Durch die optimale Positionierung der Keramikscheibe wird ein gleichmäßiges Wachstum der Zeolith-Schicht aus der Syntheselösung bzw. dem Synthesegel begünstigt. Die horizontale Position des Flachträgers sollte vermieden werden, da es sonst zur Sedimentation großer Kristalle bzw. auch anderer im Reaktionsgemisch auftretender Partikel kommen kann. Dies wird in der vertikalen Ausrichtung durch eine zusätzliche leichte Neigung der Membranscheiben ( $\sim 75^\circ$ ) verhindert.

Zuerst wird die Erzeugung von Sodalith-Filmen mittels der sehr viel einfacheren in-situ-Technik diskutiert. Die Methode soll jedoch lediglich als Vergleich zur mehrstufigen Präparationstechnik dienen und wurde aus diesem Grund nur eingeschränkt untersucht. Im anschließenden Kapitel wird ausführlich auf die Ergebnisse der zweistufigen Kristallisation eingegangen.

Die in den folgenden Kapiteln abgebildeten REM-Aufnahmen zeigen die zur Filmerzeugung eingesetzten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramikscheiben in der Aufsicht oder im Querschnitt. Damit die jeweiligen Ansichten eindeutig unterschieden werden können, erfolgt die Einführung folgender Symbole:



Aufsicht



Querschnitt

### 4.3.1 Erzeugung von Sodalith-Filmen durch direkte Kristallisation

Die in-situ-Technik zur Präparation von Sodalith-Filmen ist mit einem geringen Arbeitsaufwand verbunden. Dabei erfolgt die Keimbildung direkt während der Reaktion auf einem von vornherein ins Reaktionsgemisch eingebrachten Substrat. Die Kristallisationskeime können anschließend miteinander zu einem Film verwachsen. Ein großer Nachteil besteht allerdings darin, dass es aufgrund der heterogenen Membranscheibenoberfläche zu einer ungleichmäßigen Kristallisation und dadurch zur Ausbildung einer inhomogenen Schicht kommen kann.

In Abbildung 4.37 ist das Präparationsschema zur Erzeugung von Na-AlSi-, TMA-AlSi- und ET-Si-SOD-Filmen mittels direkter Kristallisation dargestellt.

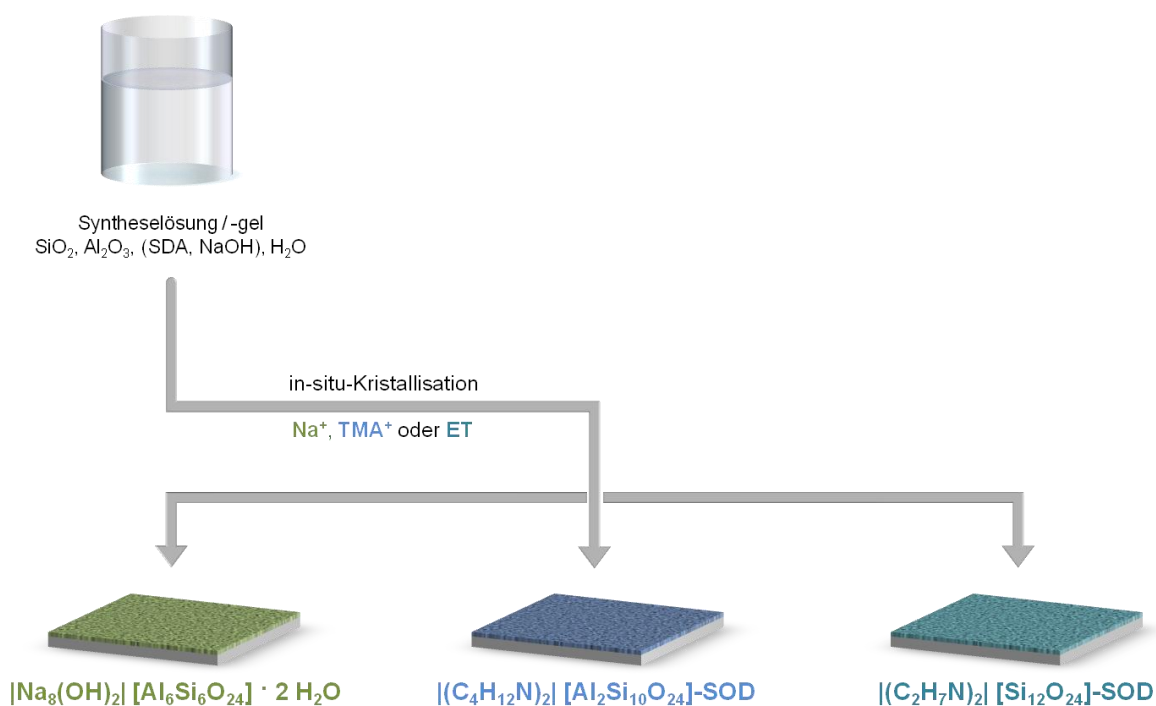


Abbildung 4.37: Präparationsschema zur Erzeugung von aluminosilicatischen Sodalith- und Silica-Sodalith-Filmen mittels direkter Kristallisation (Grafikteil aus Abbildung 4.1).

#### 4.3.1.1 Silica-Sodalith-Filme

Zur Erzeugung von Silica-Sodalith-Filmen auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramikscheiben mittels direkter Kristallisation wurde Ethylamin als strukturdirigierendes Agens eingesetzt. Nach einer Kristallisationszeit von fünf Tagen konnte im

Röntgen-Diffraktogramm bei der Probe ET-Si-SOD\_F1 (F = Filmerzeugung) gegenüber dem Bulkmaterial des Ethylamin-Silica-Sodaliths (siehe Kap. 4.1.1) ein Unterschied in den Intensitäten der Reflexe festgestellt werden (Abbildung 4.38).

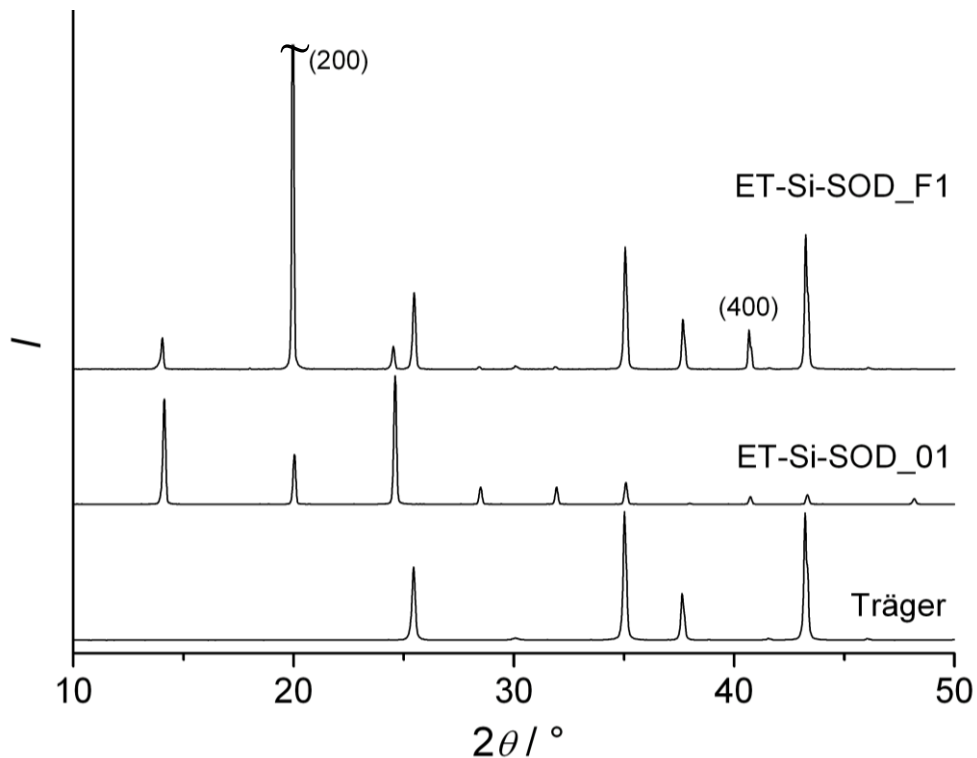


Abbildung 4.38: Röntgen-Diffraktogramm der Probe ET-Si-SOD\_F1 im Vergleich zum Bulkmaterial und zum unbehandelten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger. Der (200)-Reflex wurde im Diffraktogramm der Probe ET-Si-SOD\_F1 aufgrund der hohen Intensität abgeschnitten.

Im Vergleich zum Bulkmaterial besitzen die (200)- und (400)-Reflexe die mit Abstand höchsten Intensitäten. Dieser Intensitätsanstieg kann durch eine Orientierung der Kristalle mit den ( $n00$ )-Netzebenen parallel zur Oberfläche des Substrats erklärt werden. Im kubisch-innenzentrierten System, in dem die Sodalithe kristallisieren, können aufgrund der systematischen Auslöschung von Reflexen nur solche erhalten werden, bei denen die Summe der Indizes gerade ist ( $h + k + l = 2n$ ). Deshalb sind die (100)- und (300)-Reflexe systematisch ausgelöscht und erscheinen nicht im Röntgen-Diffraktogramm.

Dass die Intensitäten im Röntgen-Diffraktogramm bei der Probe ET-Si-SOD\_F2, die auf dieselbe Weise innerhalb von fünf Tagen hergestellt wurde, keine Anzeichen auf eine Orientierung der Kristalle aufweisen, zeigt der

Vergleich der Röntgen-Diffraktogramme dieser beiden Proben in Abbildung 4.39.

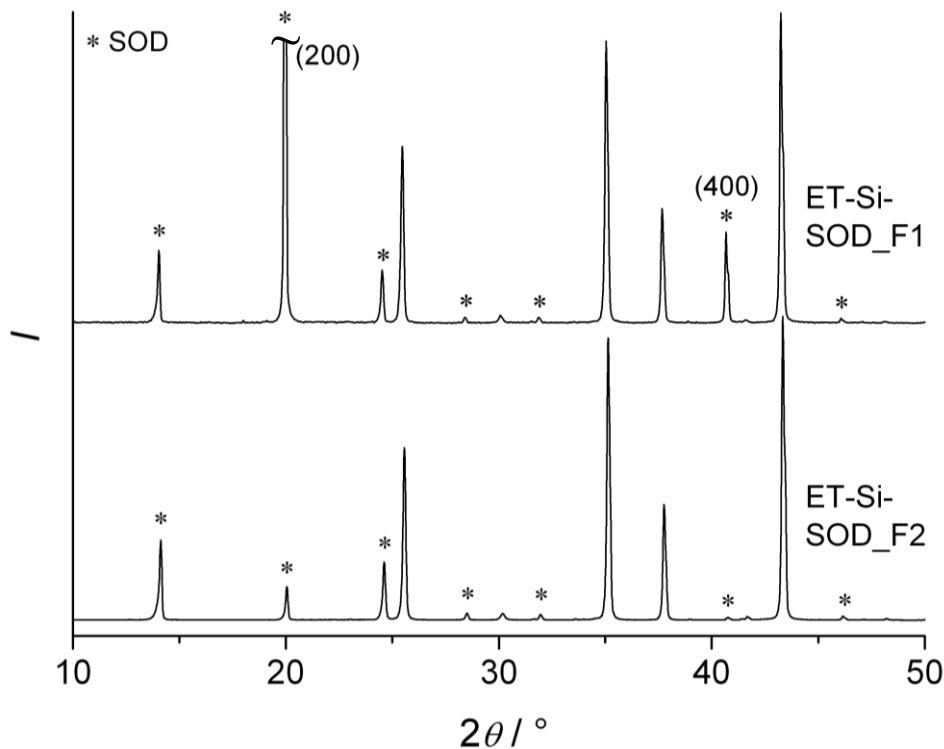


Abbildung 4.39: Vergleich der Röntgen-Diffraktogramme von ET-Si-SOD\_F1 und F2. Die Sodalith-Reflexe sind markiert (\*), diejenigen vom  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger nicht. Der (200)-Reflex wurde im Diffraktogramm der Probe ET-Si-SOD\_F1 aufgrund der hohen Intensität abgeschnitten.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.40 zeigen die verschiedenen Orientierungen der würfelförmigen Sodalith-Kristalle auf der Oberfläche der Substrate. Anstelle der Erzeugung einer dichten Sodalith-Schicht wurden durch die direkte Kristallisation nur einzelne  $\mu\text{m}$ -große Kristalle abgeschieden. Eine strikte Orientierung aller Kristalle mit den Würfel Flächen parallel zur Trägeroberfläche kann nicht beobachtet werden. Im Vergleich zur Probe ET-Si-SOD\_F2 (Abbildung 4.40c-f) befinden sich bei der Probe ET-Si-SOD\_F1 (Abbildung 4.40a,b) jedoch statistisch betrachtet mehr Kristalle in einer solchen Ausrichtung. Im Querschnitt der Probe F2 (Abbildung 4.40e,f) ist deutlich zu erkennen, dass durch die vertikale Positionierung des  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers die Kristalle von der Oberfläche aus aufwachsen. Dabei startet das Kristallwachstum anscheinend innerhalb der obersten Substratschicht (3.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht).

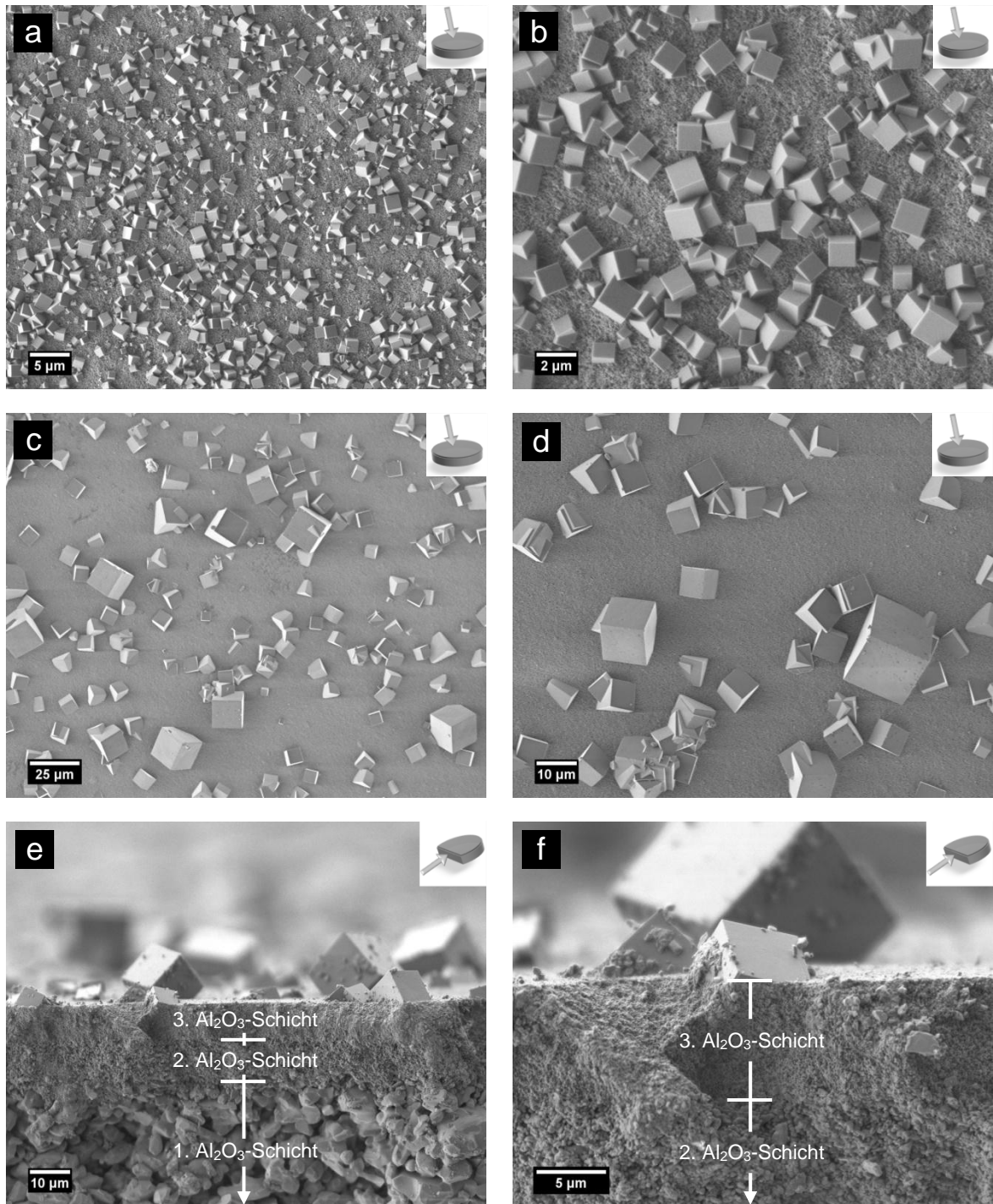


Abbildung 4.40: REM-Aufnahmen der in-situ erzeugten Proben ET-Si-SOD\_F1 (a,b) und ET-Si-SOD\_F2 (c-f).

Falls es bei der in-situ-Kristallisation von Ethylamin-Silica-Sodalith auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägern zu einer bestimmten Ausrichtung der Kristalle kommt, findet dies nur zufällig statt. Unter den gewählten Synthesebedingungen konnte eine Kristallorientierung, wie sie bei der Probe ET-Si-SOD\_F1 auftritt, nicht reproduziert werden.

Wird die  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membranscheibe horizontal in das Synthesegel eingebracht, wird neben großen vereinzelt SOD-Kristallen auch amorphes Material auf der Oberfläche abgeschieden. Abbildung 4.41 zeigt die REM-Aufnahme der Probe ET-Si-SOD\_F3.

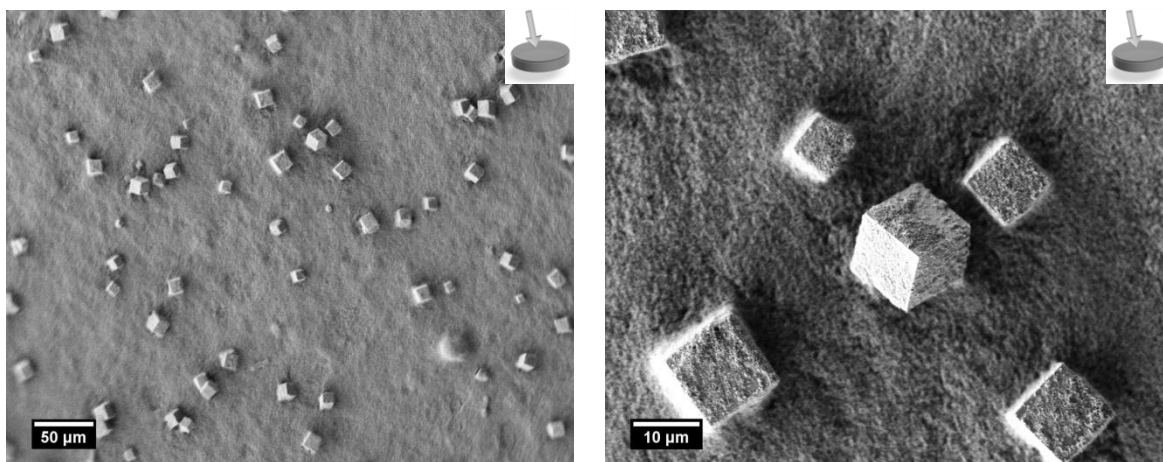


Abbildung 4.41: REM-Aufnahmen der Probe ET-Si-SOD\_F3, die durch direkte Kristallisation auf einem horizontal positionierten Träger hergestellt wurde.

Eine Erhöhung der Anzahl auf der Oberfläche abgeschiedener Kristalle konnte nach derselben Reaktionszeit von fünf Tagen allerdings nicht beobachtet werden. Die Kristalldichte kann gesteigert werden, indem die Kristallisationszeit bei vertikaler Trägerposition auf sieben Tage erhöht wird (Abbildung 4.42). Gleichzeitig kann auch eine sehr viel breitere Teilchengrößenverteilung beobachtet werden, die für die aus einem Synthesegel kristallisierenden Silica-Sodalithe typisch ist (siehe Abbildung 4.9).

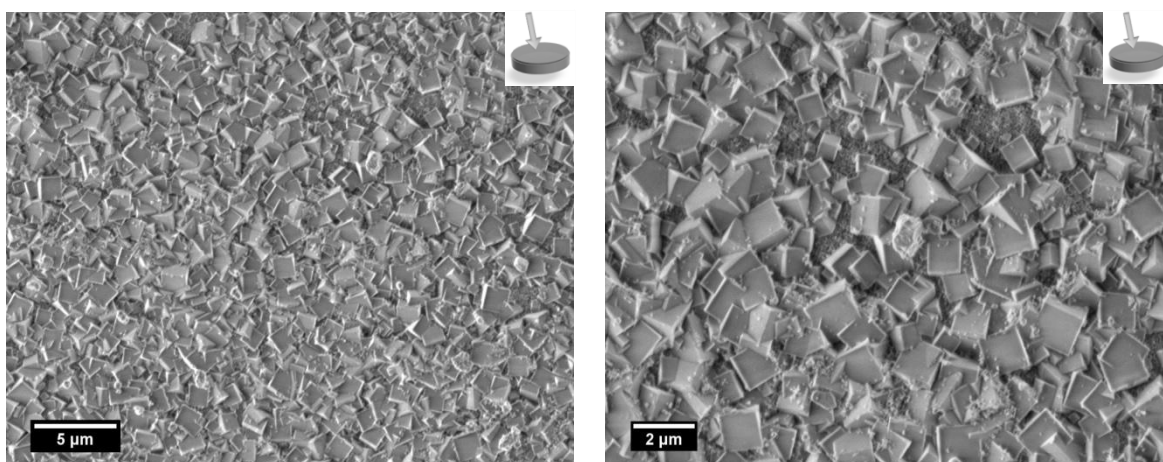


Abbildung 4.42: REM-Aufnahmen der Probe ET-Si-SOD\_F4, die mit einer verlängerten Kristallisationszeit von sieben Tagen präpariert wurde.



Die Ausbildung eines dichten Sodalith-Films mittels in-situ-Kristallisation konnte jedoch auch nach einer Woche Syntheszeit nicht erreicht werden. Allerdings wurde bei der Aufarbeitung der Reaktion bereits ein kristalliner Bodensatz beobachtet, während die überstehende Reaktionslösung klar war. Mit den gewählten Synthesebedingungen kommt es demnach zu einer Sedimentation der in der Reaktionsmischung entstandenen Kristalle. Das weitere Wachstum der Partikel, die auf der Membranscheibe kristallisiert sind, wird durch den Mangel an Silica-Verbindungen in der umgebenden Lösung unterbunden und die Ausbildung einer dichten SOD-Schicht verhindert. Somit bestünde die einzige Möglichkeit, mittels in-situ-Kristallisation zu vollständig verwachsenen Silica-Sodalith-Filmen zu gelangen, darin, die Syntheseparameter ( $\text{SiO}_2$ -Konzentration, Position des Permanentsubstrats) zu verändern.

#### 4.3.1.2 Alumosilicatische Sodalith-Filme

Während die Präparation von Hydroxy-Sodalith-Filmen mit einem Al/Si-Verhältnis von eins ohne Zusatz einer organischen strukturgebenden Substanz erfolgen kann, wird zur Erzeugung siliciumreicherer alumosilicatischer Sodalithe das Tetramethylammonium-Kation ( $\text{TMA}^+$ ) als SDA verwendet.

Durch die in-situ-Kristallisationsmethode konnte unter Verwendung von  $\text{TMA}^+$  keine verwachsene Sodalith-Schicht erhalten werden. Die Röntgen-Diffraktogramme der Syntheseansätze TMA-AlSi-SOD\_F1 und F2 sind in Abbildung 4.43 dargestellt.

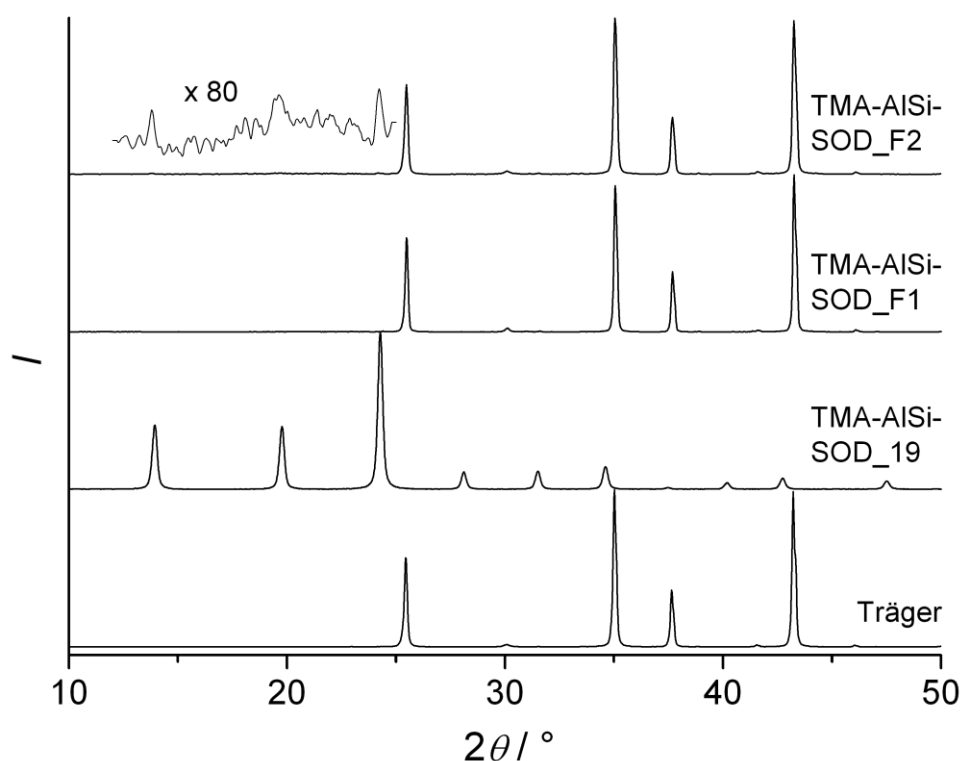


Abbildung 4.43: Röntgen-Diffraktogramme der Proben TMA-AlSi-SOD\_F1 und F2 im Vergleich mit dem Bulkmaterial (Na-AlSi-SOD\_19) und dem unbehandelten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger.

Nach 3 Stunden Reaktionszeit ist keine kristalline Phase auf dem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger aufgewachsen. Durch eine starke Vergrößerung im niedrigen Winkelbereich können für die Probe nach zwölfstündiger Synthesedauer Sodalith-Reflexe mit sehr geringer Intensität sichtbar gemacht werden. In Abbildung 4.44 sind REM-Aufnahmen des Ansatzes TMA-AlSi-SOD\_F2 gezeigt.

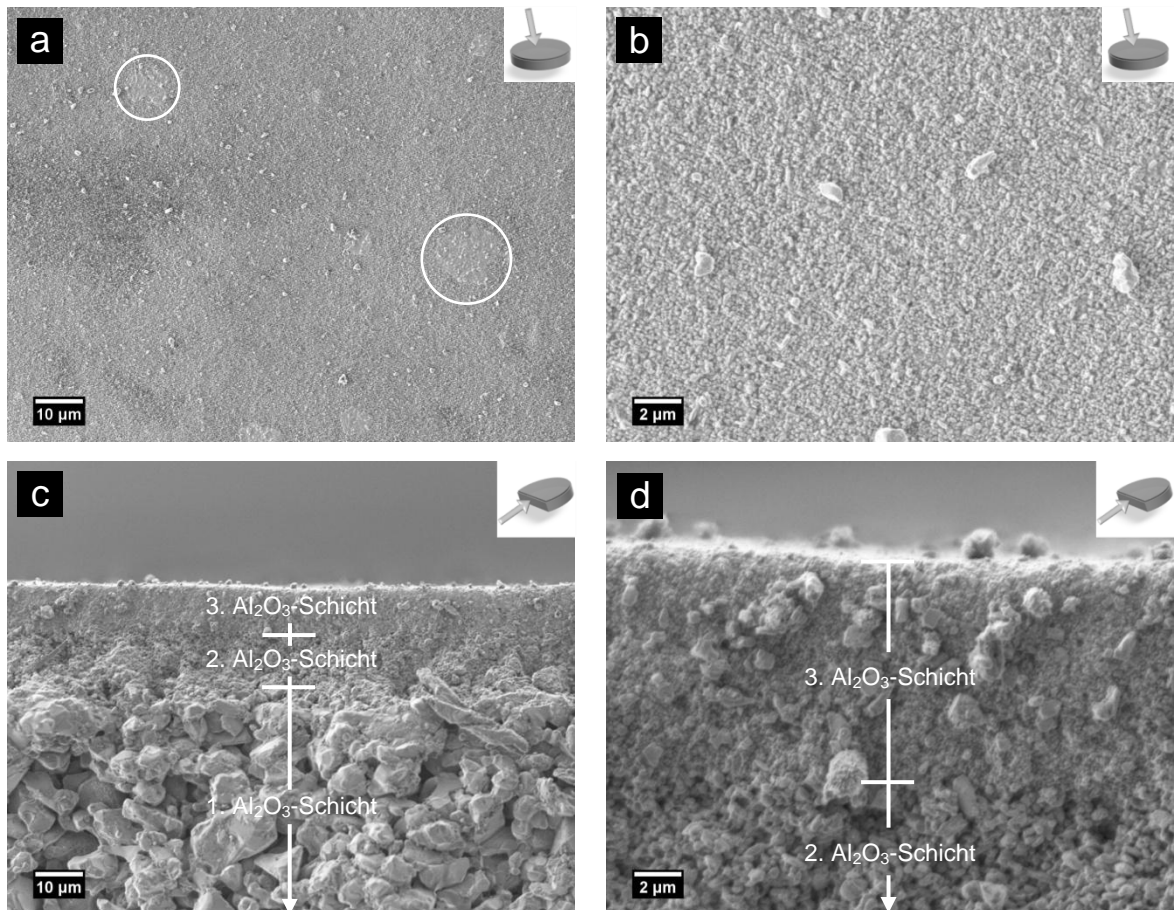


Abbildung 4.44: REM-Aufnahmen der Probe TMA-AlSi-SOD\_F2. Die Markierungen in a zeigen Flecken auf der Oberfläche des  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägers, bei denen es sich um besonders reaktive Bereiche handeln könnte, in denen erste Kristalle entstehen.

In der Aufsicht sind vereinzelte  $\mu\text{m}$ -große Partikel und kreisrunde Flecken (Abbildung 4.44a, markiert) auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche zu erkennen, die aufgrund der intensitätsschwachen SOD-Reflexe im Diffraktogramm dem TMA-Sodalith zugewiesen werden können. Es könnte sich dabei um besonders reaktive Bereiche auf der Trägeroberfläche handeln, in denen es zur Bildung erster Kristalle kommt. Die Querschnitt-Aufnahme zeigt nur das Trägermaterial (Abbildung 4.44c,d). Es gibt keine Anzeichen für die Erzeugung einer Sodalithschicht. Die Ausbildung einer dichten Sodalith-Schicht könnte aber prinzipiell durch in-situ-Kristallisation nach längerer Synthesedauer erreicht werden. Diese Synthesemethode soll hier jedoch nur den Vergleich zur zweistufigen Kristallisationstechnik ermöglichen. Aus diesem Grund wurden jeweils dieselben Syntheseparameter gewählt. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Herstellung von dichten Silica-Sodalith-Filmen liegt, wurde die direkte Kristallisation von TMA-AlSi-SOD-Filmen nicht weiter verfolgt.

Eines der größten Probleme bei der in-situ-Erzeugung von Hydroxy-SOD-Schichten ist das Auftreten von Fremdphasen wie z.B. Cancrinit [24-27]. Dies kann dazu führen, dass die Ausbildung einer Sodalithschicht verhindert wird. In Abbildung 4.45 sind die Röntgen-Diffraktogramme der Proben Na- $\text{AlSi-SOD}_\text{F1}$  und  $\text{F2}$  im Vergleich mit dem Pulvermaterial (Na- $\text{AlSi-SOD}_\text{01}$ ) und dem unbehandelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger dargestellt.

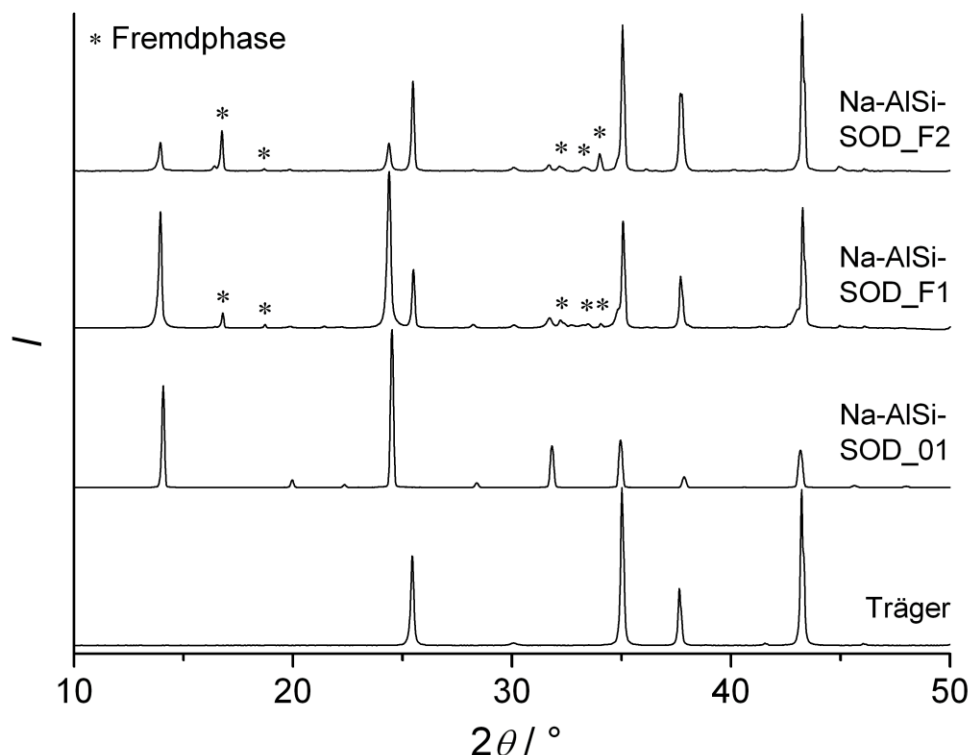


Abbildung 4.45: Röntgen-Diffraktogramme der Proben Na- $\text{AlSi-SOD}_\text{F1}$  und  $\text{F2}$  im Vergleich mit dem Bulkmaterial (Na- $\text{AlSi-SOD}_\text{01}$ ) und dem unbehandelten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger. Die auftretenden Reflexe der Fremdphase sind markiert (\*).

Neben der Struktur des Hydroxy-Sodaliths konnte eine auftretende Fremdphase durch einen Strukturdatenbankenvergleich [240] bisher nicht identifiziert werden. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.46 zeigen die nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden entstandenen Partikel im Synthesansatz Na- $\text{AlSi-SOD}_\text{F1}$ .

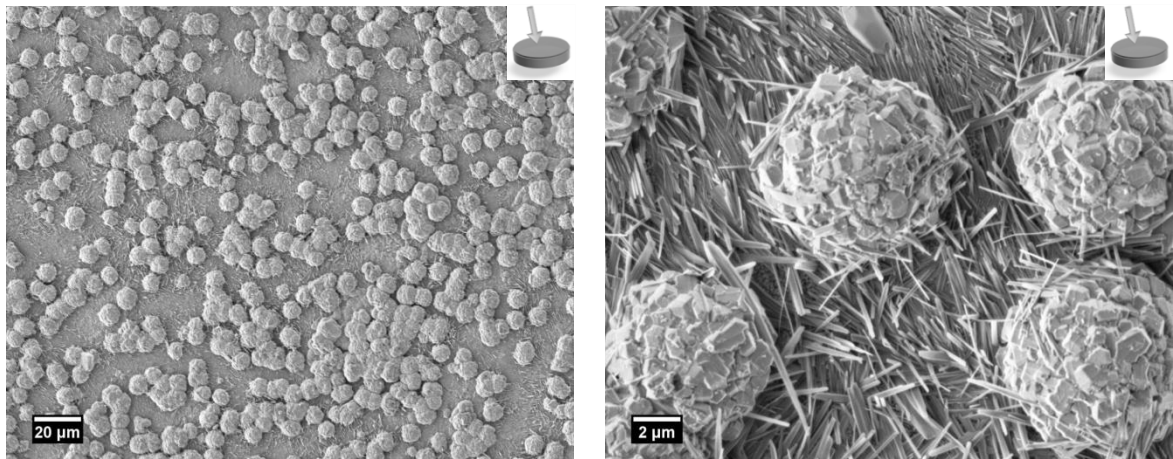


Abbildung 4.46: REM-Aufnahmen der Probe Na-AlSi-SOD\_F1 in der Aufsicht.

Aufgrund der unterschiedlichen Morphologien kann deutlich zwischen zwei Phasen unterschieden werden. Aufgrund der höheren Anzahl an Kristallen und der scharfen Reflexe im Röntgen-Diffraktogramm handelt es sich bei den halbkugelförmig angeordneten Aggregaten um den Hydroxy-Sodalith, während die Fremdphase lamellen- oder nadelförmige Kristalle bildet. Die Ausbildung eines homogenen SOD-Films wird durch die Nadeln, die sich zwischen den aggregierten Sodalith-Kristallen befinden, aber vielmehr noch durch die Formation solcher Na-SOD-Aggregate, verhindert. Im Querschnitt (Abbildung 4.47) kann eine 4 µm dicke Schicht dieser Aggregate beobachtet werden.

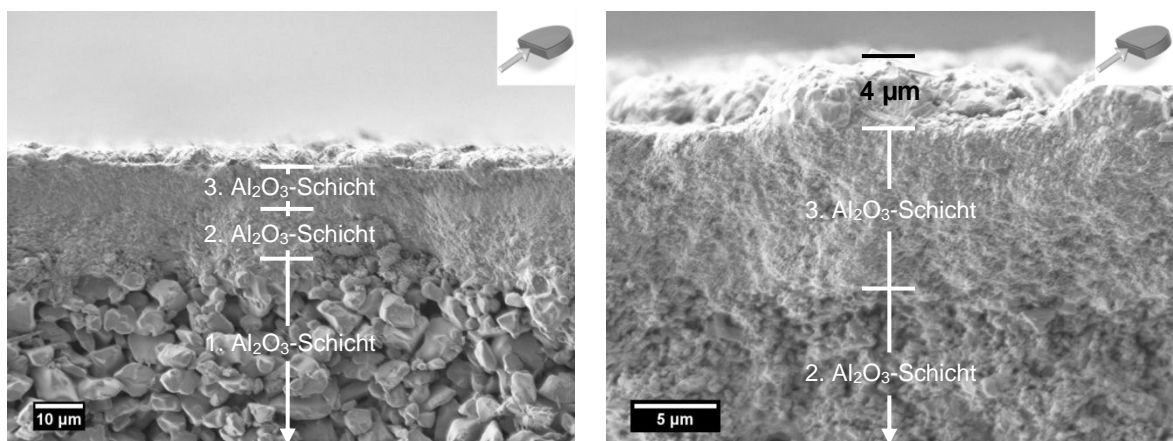


Abbildung 4.47: REM-Aufnahmen der Probe Na-AlSi-SOD\_F1 im Querschnitt.

Es konnte beobachtet werden, dass die Bildung der Fremdphase anscheinend direkt an einer bestimmten Stelle auf der Membranscheibe initiiert wird. Abbildung 4.48 zeigt die REM-Aufnahmen der Probe Na-AlSi-SOD\_F2, bei der das Wachstum einer lamellenförmig kristallinen Phase von einem Punkt aus sternförmig in alle Richtungen voranschreitet.

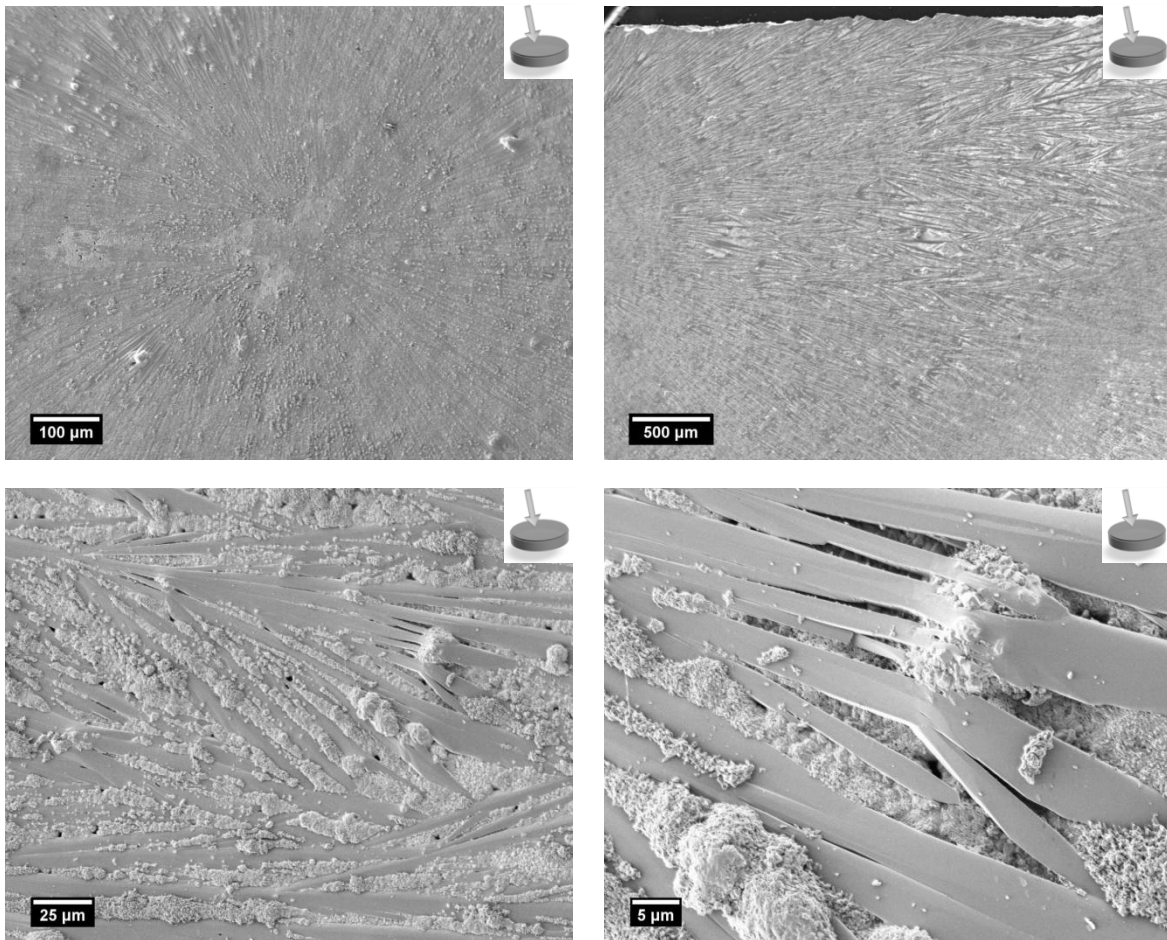


Abbildung 4.48: REM-Aufnahmen der Probe Na-AlSi-SOD\_F2.

Auch im Fall der Erzeugung von Na-AlSi-SOD-Filmen kann davon ausgegangen werden, dass es möglich ist, durch die Änderung der Syntheseparameter zum einen die Entstehung von Fremdphasen zu beeinflussen (siehe Kap. 4.1.1), und zum anderen z.B. durch Erhöhung der Reaktionszeit mittels direkter Kristallisation Sodalith-Filme zu erhalten.

Die direkte Kristallisation ist gegenüber der mehrstufigen Technik weniger zeitaufwändig. Es bestehen jedoch sowohl bei den alumosilicatischen Sodalithen als auch beim Ethylamin-Silica-Sodalith erhebliche Probleme, was die Erzeugung eines dichten Films angeht. Beim Silica-Sodalith sind die Nachteile vor allem durch das Auftreten mehrerer Keimbildungszyklen im Synthesegel und der damit verbundenen breiten Teilchengrößenverteilung gegeben. Desweiteren kommt es zur Sedimentation der im Synthesegel kristallisierten Partikel, wodurch das Wachstum einer dichten SOD-Schicht durch den Mangel an erforderlichlichem Silica-Nährstoff verhindert wird. Bei den alumosilicatischen Verbindungen besteht ein großes Problem in der Entstehung von Fremdphasen während des Kristallisationsvorgangs. Auch hier konnte kein vollständig verwachsener Sodalith-Film erhalten werden.

### 4.3.2 Erzeugung von Sodalith-Filmen durch mehrere Kristallisationsschritte

Hauptcharakteristik der zweistufigen Kristallisation ist die Entkopplung der Keimbildung vom Kristallwachstum durch die Verwendung von nanokristallinen Zeolithen, in diesem Fall von TMA-Sodalith-Nanokristallen. Diese Nanoteilchen können ihr Wachstum zu größeren Kristallen in einem weiteren Kristallisationsschritt fortsetzen, bzw., aufgebracht auf eine Substratoberfläche, miteinander zu einem Film verwachsen. In diesem Kapitel wird auf die Möglichkeit eingegangen, im zweiten Kristallisationsschritt ein anderes strukturdirigierendes Agens oder ein SDA-Gemisch zu verwenden bzw. die Synthese ohne ein solches Mittel durchzuführen. In Abbildung 4.49 ist das Präparationsschema zur Erzeugung von Sodalith-Filmen mittels zweistufiger Kristallisation dargestellt.

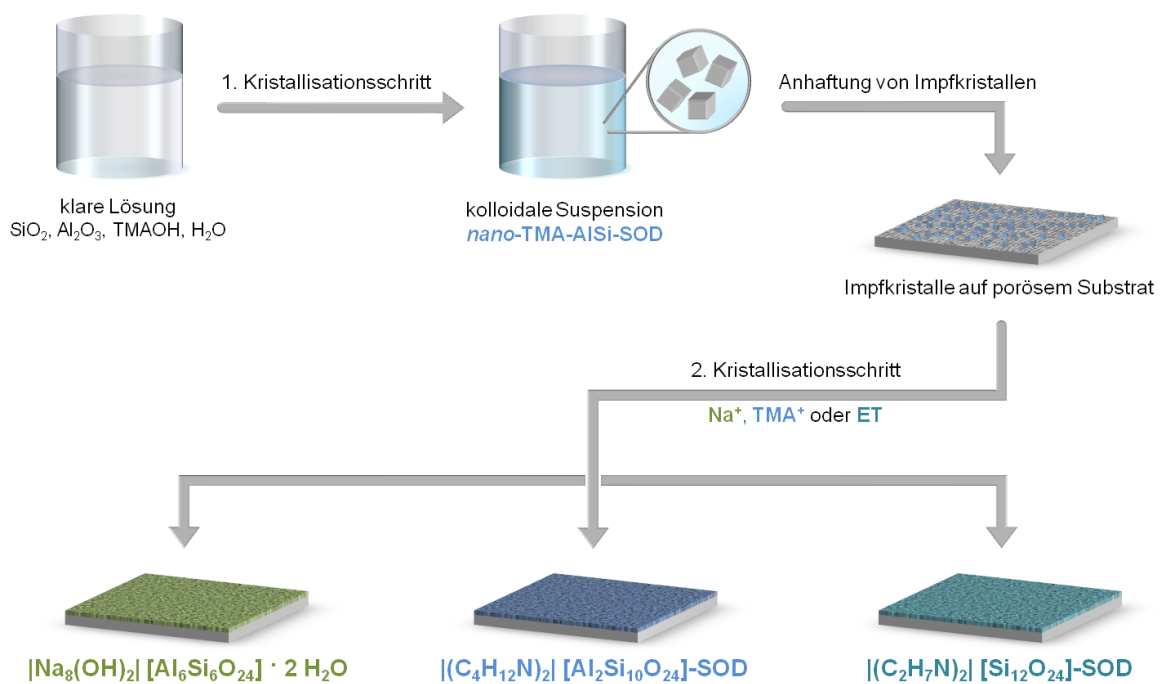


Abbildung 4.49: Präparationsschema zur Erzeugung von aluminosilicatischen Sodalith- und Silica-Sodalith-Filmen mittels zweistufiger Kristallisation (Grafikteil aus Abbildung 4.1).

#### 4.3.2.1 Silica-Sodalith-Filme

Zur Präparation von Silica-Sodalith-Filmen mittels zweistufiger Kristallisation werden Impfkristalle benötigt. Die in Kapitel 4.1.1 vorgestellten Sodalith-Nanokristalle enthalten jedoch Aluminium und wurden mit dem TMA-Kation als strukturdirigierendes Agens synthetisiert. Durch den Einbau von zwei Aluminiumatomen pro Elementarzelle (Al/Si-Verhältnis = 1:5) ist die Gitterkonstante  $a$  um ca. 0.1 bis 0.15 Å größer als die der Silica-Sodalithe. Um zu untersuchen, ob das Kristallwachstum der SOD-Nanokristalle durch Verwendung eines anderen SDAs trotz dieser Unterschiede fortgesetzt werden kann, wurde dieses Prinzip zunächst anhand der Synthese von Bulkmaterialien getestet. Dazu wurden im zweiten Kristallisationsschritt sowohl TMA<sup>+</sup> als auch Ethylamin sowie beide SDAs gleichzeitig in unterschiedlichen Verhältnissen eingesetzt. Die Aluminium-Konzentration im Syntheseansatz wurde entsprechend reduziert. Die Röntgen-Diffraktogramme von Proben der Ansätze ET/TMA-AlSi-SOD\_02 bis \_05 und TMA-AlSi-SOD\_38 sind in Abbildung 4.50 dargestellt.

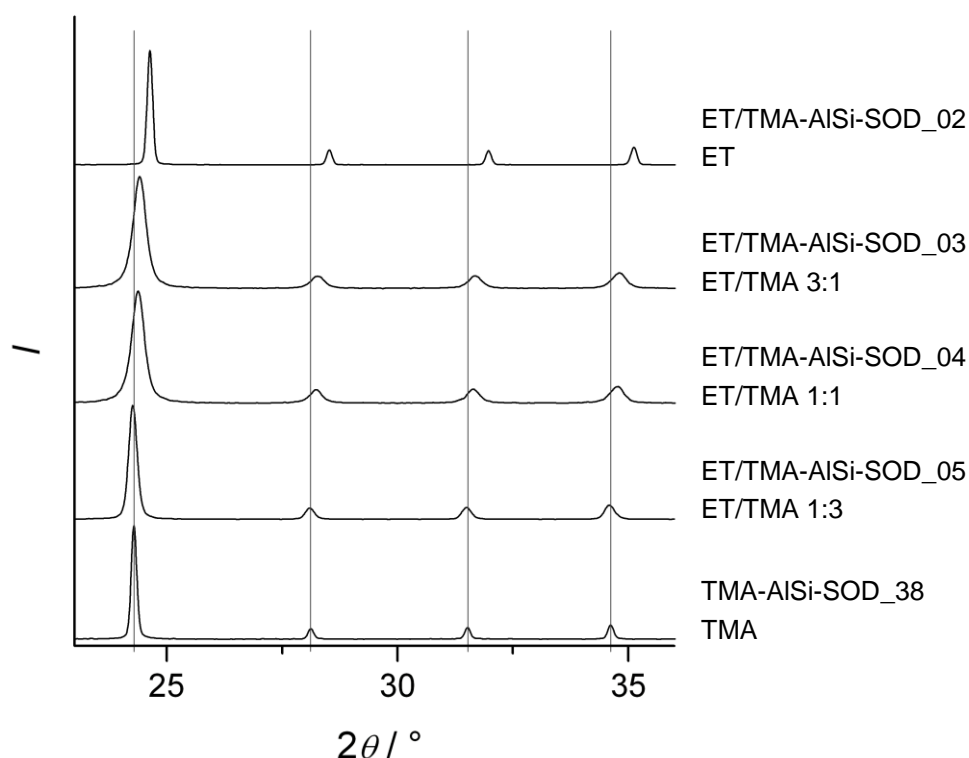


Abbildung 4.50: Vergleich der Röntgen-Diffraktogramme von Proben der Ansätze ET/TMA-AlSi-SOD\_02 bis \_05 und TMA-AlSi-SOD\_38 im Bereich von 23-36°  $2\theta$ . Unter der jeweiligen Ansatzbezeichnung sind die SDAs angegeben, die im zweiten Kristallisationsschritt verwendet wurden.



Mit steigendem ET/TMA-Verhältnis lässt sich eine Verschiebung der Reflexe zu höheren  $2\theta$ -Winkeln beobachten. Die Gitterkonstante  $a$  wird demnach kleiner. Wird im zweiten Kristallisationsschritt nur TMA<sup>+</sup> als SDA eingesetzt (Ansätze TMA-AlSi-SOD\_35-38), erhält man die Strukturdaten des reinen TMA-AlSi-Sodaliths. Ist ausschließlich Ethylamin als SDA zugegen (Ansatz ET/TMA-AlSi-SOD\_02), wird eine Gitterkonstante beobachtet, wie sie für die reinen Silica-Sodalithe charakteristisch ist. Die SDA-Verhältnisse und resultierenden Gitterparameter der Ansätze ET/TMA-AlSi-SOD\_01 bis \_05 und TMA-AlSi-SOD\_35 bis \_38 sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Im zweiten Kristallisationsschritt verwendete SDAs der Ansätze ET/TMA-AlSi-SOD\_01 bis \_05 und TMA-AlSi-SOD\_26 bis \_29 und resultierende Gitterparameter.

Ansatz	SDA	$a / \text{\AA}$	$V_{EZ} / \text{\AA}^3$
ET/TMA-AlSi-SOD_01	ET	— a)	— a)
ET/TMA-AlSi-SOD_02	ET	8.848	694.39
ET/TMA-AlSi-SOD_03	ET/TMA <sup>+</sup> 3:1	8.922	710.14
ET/TMA-AlSi-SOD_04	ET/TMA <sup>+</sup> 1:1	8.933	712.84
ET/TMA-AlSi-SOD_05	ET/TMA <sup>+</sup> 1:3	8.972	722.2
TMA-AlSi-SOD_35	TMA <sup>+</sup>	8.985	725.41
TMA-AlSi-SOD_36	TMA <sup>+</sup>	8.977	723.33
TMA-AlSi-SOD_37	TMA <sup>+</sup>	8.952	717.31
TMA-AlSi-SOD_38	TMA <sup>+</sup>	8.969	721.60

a) amorphes Produkt (XRD)

Aufgrund der Werte der Gitterkonstanten entsteht der Eindruck, dass das Tetramethylammonium-Kation eine stärkere Wirt-Gast-Wechselwirkung ausübt als das Ethylamin. Bei einem molaren Verhältnis ET/TMA von 3 : 1 (Ansatz ET/TMA-AlSi-SOD\_03) liegt die Gitterkonstante mit  $a = 8.922 \text{ \AA}$  näher an derjenigen des reinen TMA-AlSi-SODs als an der des ET-Si-SODs. Diese Beobachtung kann aber auch damit begründet werden, dass die SDAs, aufgrund ihrer Rolle als Base im Reaktionssystem den pH-Wert einzustellen, im Überschuss eingesetzt werden müssen. Dadurch wird bei einem SDA-Verhältnis ET/TMA von 1:3 bereits eine Gitterkonstante von  $a = 8.972 \text{ \AA}$  beobachtet, die quasi der des reinen TMA-AlSi-SOD entspricht. Offensichtlich wird das kationische SDA bevorzugt in die  $\beta$ -Käfige der Sodalith-Kristalle eingebaut. Im Röntgen-Diffraktogramm fällt bei der Probe des Synthesansatzes ET/TMA-AlSi-SOD\_02 auf, dass die Reflexe viel schmäler sind als die

der anderen Proben. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass, sobald das Kristallwachstum des Silica-Sodaliths erst einmal initiiert ist, dieses so rasch verläuft, dass innerhalb kurzer Zeit  $\mu\text{m}$ -große Kristalle erhalten werden. So wurden bei der Verwendung von Ethylamin als SDA nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden würfelförmige Kristalle von nur etwa  $1\ \mu\text{m}$  Kantenlänge beobachtet (Abbildung 4.51). Nach einer Synthesezeit von 12 Stunden konnte allerdings nur ein amorphes Produkt erhalten werden. Es ist zu beachten, dass in der Synthese von ET-Si-SOD ohne die Verwendung von Impfkristallen frühestens nach vier Tagen ein kristallines Produkt isoliert werden konnte (siehe Kap. 4.1.1). Die Sodalith-Nanokristalle haben demnach einen entscheidenden Einfluss auf das Wachstum des Ethylamin-Silica-Sodaliths.

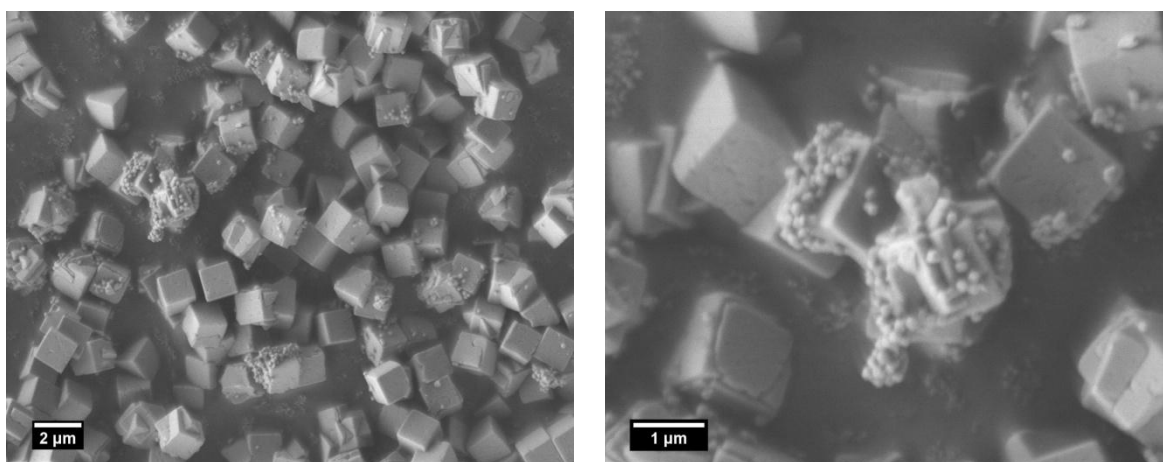


Abbildung 4.51: REM-Aufnahmen von einer Probe des Syntheseansatzes ET/TMA-AlSi-SOD\_02.

Neben den  $\mu\text{m}$ -großen Kristallen sind auch kleinere, etwa  $100\ \text{nm}$  große Partikel zu erkennen. Es könnte sich einerseits um SOD-Kristalle handeln, die nach eigener Keimbildung mit Ethylamin kristallisiert sind (siehe Kap. 4.1.1) und aufgrund der kurzen Reaktionszeit erst diese Teilchengröße besitzen. Andererseits wäre auch eine Hemmung einiger Impfkristalle im Wachstum nicht auszuschließen. Hinzu kommt, dass es unter Umständen während der Abkühlung des Reaktionssystems auf Raumtemperatur ebenfalls zur Entstehung kleiner Kristalle kommen kann. Dahingehend wurden jedoch keine weiteren Untersuchungen gemacht.

Das Kristallwachstum des reinen TMA-AlSi-Sodaliths verläuft dagegen sehr viel langsamer. So konnte nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen eine Zunahme der Teilchengröße von anfangs  $32\ \text{nm}$  (Impfkristalle, XRD (SCHERRER), Ansatz TMA-AlSi-SOD\_19) auf etwa  $100\ \text{nm}$  (REM) beobachtet werden (die genauen Werte der Teilchengrößen sind in Abbildung 4.53 angegeben). Nach drei Tagen sind die Teilchen auf die dreifache Größe

gewachsen, nach sieben Tagen auf einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 600 nm (REM) und nach zehn Tagen erreichen sie eine Größe von etwa einem Mikrometer (REM). In Abbildung 4.52 sind die REM-Aufnahmen der eingesetzten Impfkristalle (TMA-AlSi-SOD\_19) und der aus den Ansätzen TMA-AlSi-SOD\_35 bis \_38 erhaltenen Teilchen dargestellt.

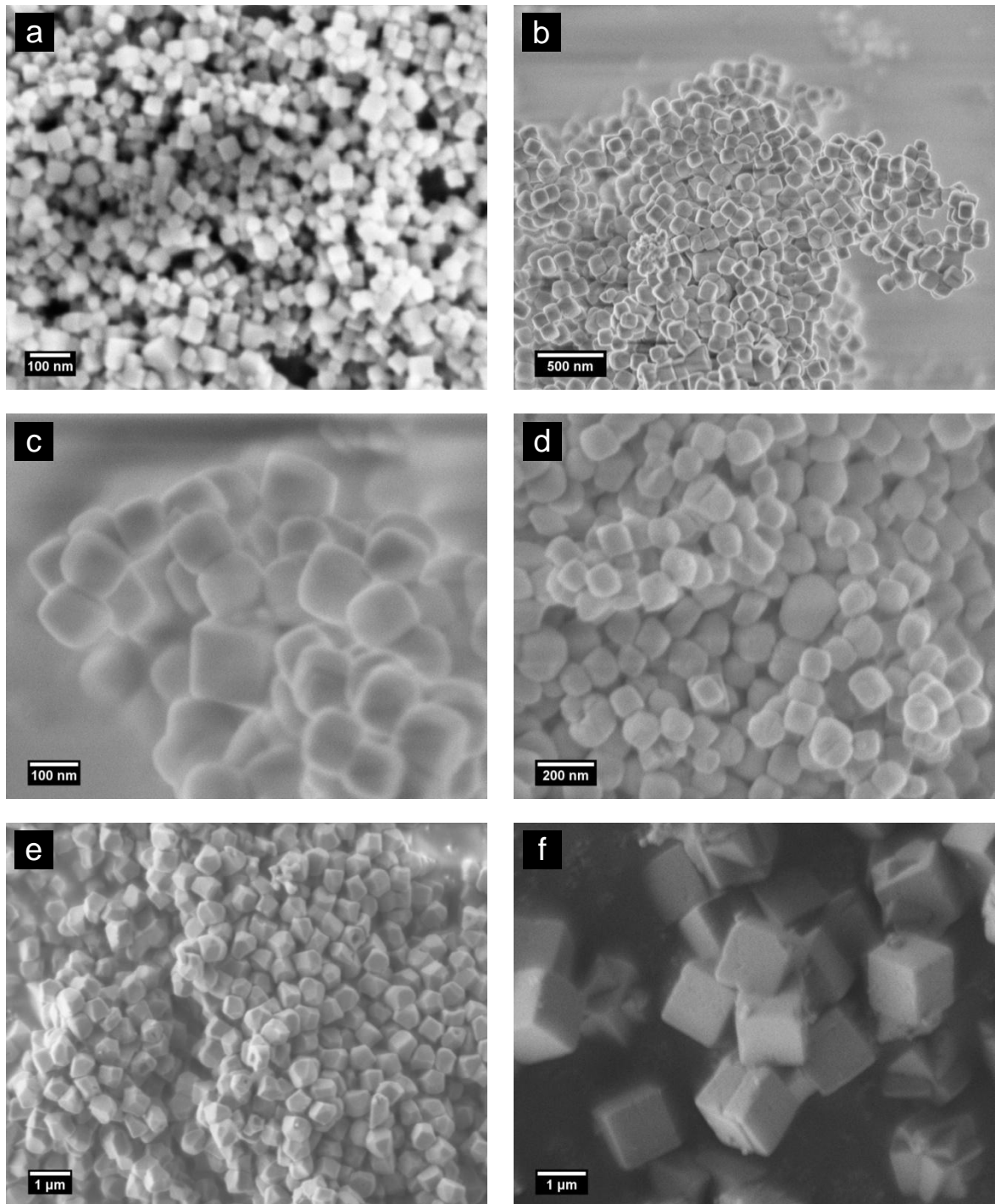


Abbildung 4.52: REM-Aufnahmen von Proben der Syntheseansätze TMA-AlSi-SOD  
a) \_19 (Impfkristalle); b) und c) \_35 (nach zwei Tagen); d) \_36 (nach 3 Tagen); e) \_37 (nach sieben Tagen); f) \_38 (nach zehn Tagen).

In den REM-Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, dass die kristallinen Würfelkanten der Impfkristalle nach einer Initiierungsphase durch das Wachstum zunächst verschwinden und eher rundliche Teilchen erhalten werden (Abbildung 4.52b-d). Es ist anzunehmen, dass das Kristallwachstum von den Würfelflächen ausgeht. Mit fortschreitender Kristallisation treten wieder scharfe Kanten hervor. Dabei zeigt allerdings Abbildung 4.52e, dass die würfelförmige Morphologie nach sieben Tagen weniger stark ausgeprägt ist. Erst mit einer Teilchengröße von etwa einem Mikrometer werden wieder vollständige Kuben mit scharfen Kristallkanten erhalten (Abbildung 4.52f). Eine mögliche Begründung liegt in einer anfangs hohen Übersättigung der Reaktionslösung. In der unmittelbaren Umgebung der Kristalle stehen genügend Bausteine zur Verfügung, wodurch es bevorzugt zum Wachstum der Kristallflächen kommt. Mit zunehmender Kristallisationsdauer verringert sich die Konzentration dieser Baustoffe. Diejenigen Bereiche, die jetzt am weitesten in die Reaktionslösung ragen, wachsen schneller. Dadurch kommt es wieder zur Ausbildung schärferer Ecken und Kanten der Kristalle.

Die Röntgen-Diffraktogramme von Proben der Reaktionsansätze TMA-AlSi-SOD\_35 bis \_38 in Abbildung 4.53 bestätigen die Zunahme der Teilchengröße mit voranschreitender Kristallisationszeit. Die Linienverbreiterung der Reflexe nimmt mit der Kristallisationszeit ab.

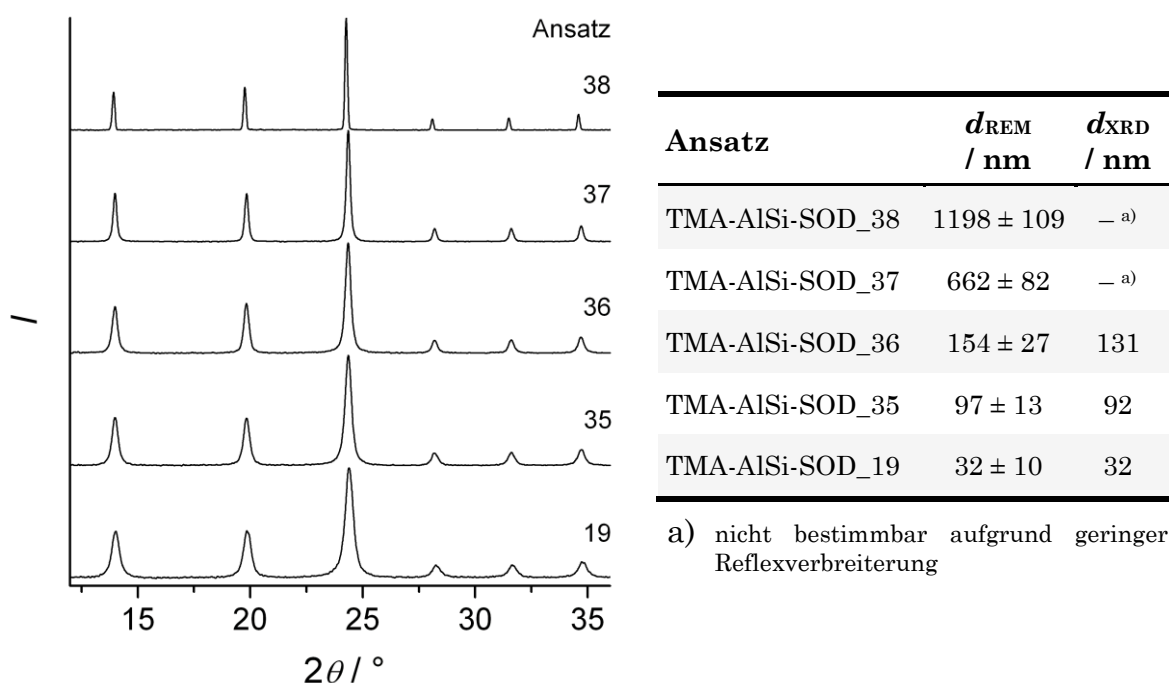


Abbildung 4.53: Röntgen-Diffraktogramme von Proben der Syntheseansätze TMA-AlSi-SOD\_19 und \_35 bis \_38 im Bereich von  $12$ – $36^\circ 2\theta$ . In der Tabelle sind die durchschnittlichen Teilchengrößen der Proben, bestimmt mittels der SCHERRER-Gleichung aus den Reflexverbreiterungen und aus REM-Aufnahmen, zusammengefasst.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die aluminiumhaltigen Sodalith-Nanokristalle als Keime zur Kristallisation von Ethylamin-Silica-Sodalith eingesetzt werden können, werden im Folgenden die Ergebnisse der Präparation von Silica-Sodalith-Filmen mittels zweistufiger Kristallisationstechnik vorgestellt.

Zur Erzeugung der SOD-Filme wurden  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger eingesetzt, die, wie in den Kapiteln 3.3.2.3 und 4.2 beschrieben, mittels Dip-Coating bzw. elektrostatischer Adhäsion mit den Impfkristallen beschichtet wurden. Der zweite Kristallisationsschritt erfolgte unter hydrothermalen Bedingungen nur in Gegenwart des SDAs Ethylamin und bei vertikaler Ausrichtung des Trägers (siehe Kap. 4.3.1). Ohne eine Impfung des Synthesegels konnte nach weniger als vier Tagen bei den Bulkmaterialien kein kristallines Produkt erhalten werden. Durch die Zugabe der SOD-Nanokristalle wurde jedoch bereits nach einem Tag die Kristallisation von Silica-Sodalith beobachtet. Um zu verhindern, dass eine übermäßig starke Keimbildung und die damit verbundene Entstehung großer Kristalle im Synthesegel auftreten, wurde die Reaktionszeit auch hier auf 24 Stunden begrenzt. In Abbildung 4.54 ist das Röntgen-Diffraktogramm der Probe ET-Si-SOD\_F5 im Vergleich mit dem unbehandelten und dem beschichteten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger (elektrostatische Anhaftung, pH 6.5) und mit den Bulkmaterial (ET-Si-SOD\_01) dargestellt.

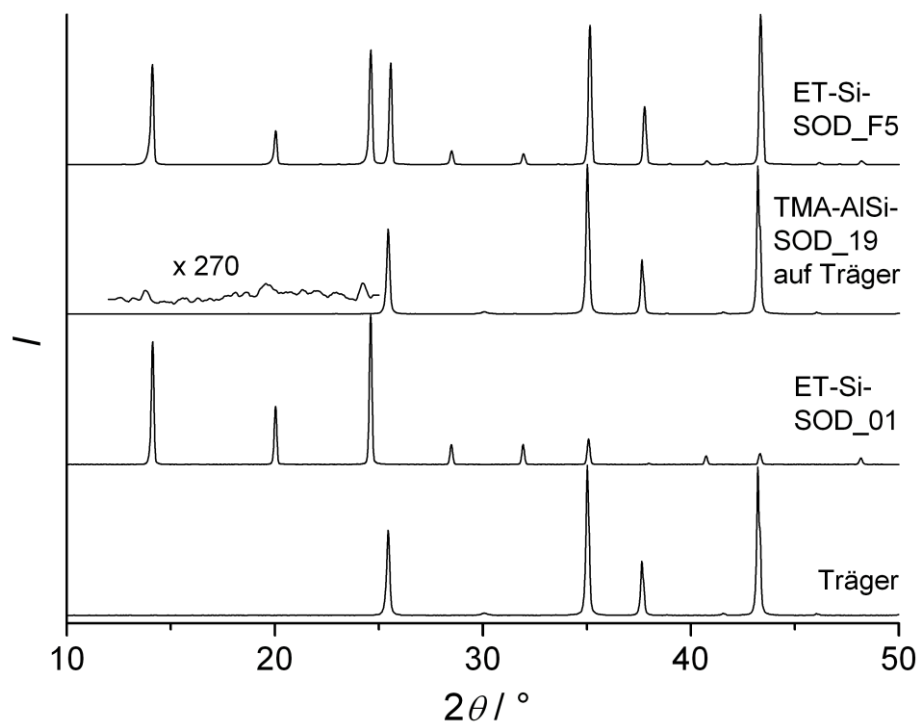


Abbildung 4.54: Röntgen-Diffraktogramm der Probe ET-Si-SOD\_F5 im Vergleich mit dem Bulkmaterial (ET-Si-SOD\_01), dem unbehandelten und dem mit TMA-Sodalith-Nanokristallen beschichteten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger.

Während die Reflexe der Nanokristalle auf dem beschichteten Träger nur durch die starke Vergrößerung (Faktor 270) sichtbar gemacht werden können (siehe Kap. 4.2.2, Abbildung 4.35), treten die Reflexe des Ethylamin-Silica-Sodaliths in der Filmprobe mit hoher Intensität in Erscheinung. Im Vergleich zu den in-situ erzeugten Proben erscheinen die Reflexe mit höherer Intensität (Abbildung 4.55). Eine bestimmte Orientierung der Kristallite kann hingegen anhand der Beugungssignale nicht festgestellt werden.

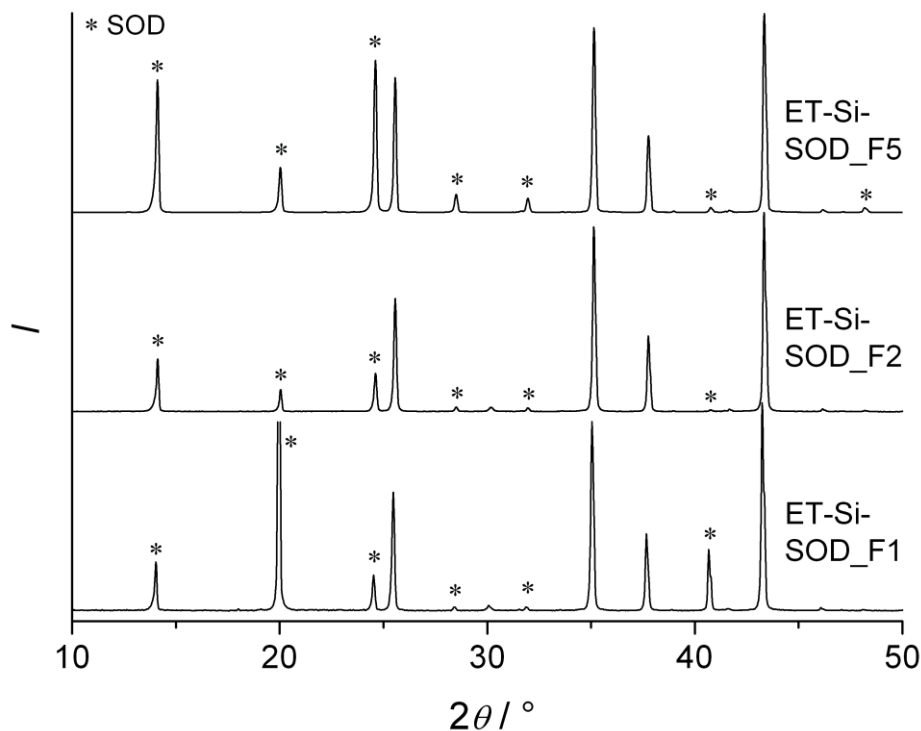


Abbildung 4.55: Vergleich der Röntgen-Diffraktogramme von ET-Si-SOD\_F1, \_F2 (direkte Kristallisation) und F5 (zweistufige Kristallisation).

In Abbildung 4.56 sind die REM-Aufnahmen der Probe ET-Si-SOD\_F5 in der Aufsicht gezeigt. Auf der gesamten Keramikscheibe konnte ein homogener, dichter und vollständig verwachsener Sodalith-Film erhalten werden. Wie die Aufsicht zeigt, sind die Kristallite in (111)-Richtung senkrecht zur Trägeroberfläche ausgerichtet, wodurch die Sicht bei Betrachtung der REM-Aufnahmen direkt auf die Würfecken fällt. Bei einer solchen Orientierung liegen die Sechseringe der Sodalith-Struktur parallel zur Substratoberfläche. Bei der Sicht direkt auf die Oberfläche ergeben sich damit senkrecht zum Film orientierte „Sechseringkanäle“.

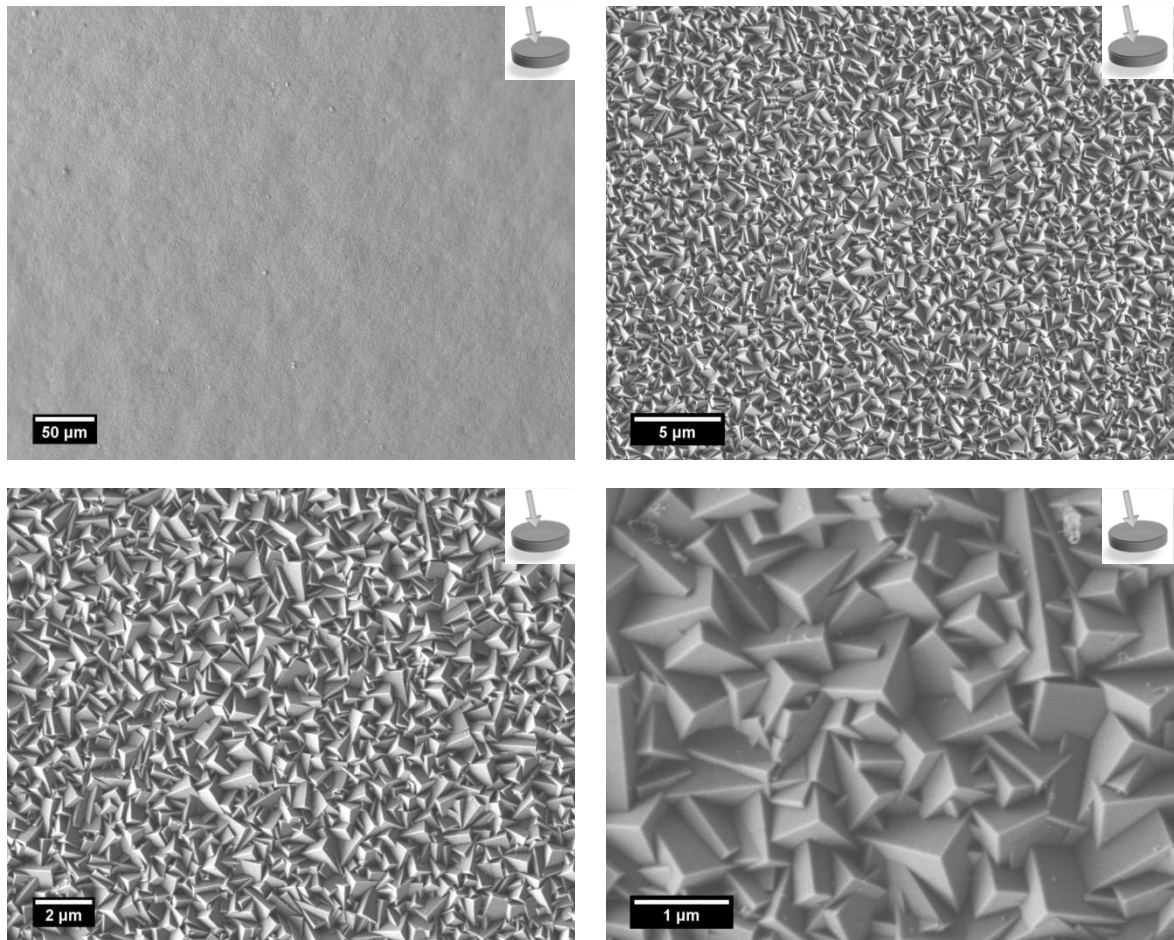


Abbildung 4.56: REM-Aufnahmen der Probe ET-Si-SOD\_F5 in der Aufsicht.

Im Querschnitt ist die Ausbildung einer gleichmäßigen Schicht von nur 3.5 µm Dicke zu erkennen (Abbildung 4.57). Die Kristallite scheinen durchgehend miteinander verwachsen zu sein und die würfelförmige Morphologie tritt nur an der Oberfläche in Erscheinung.

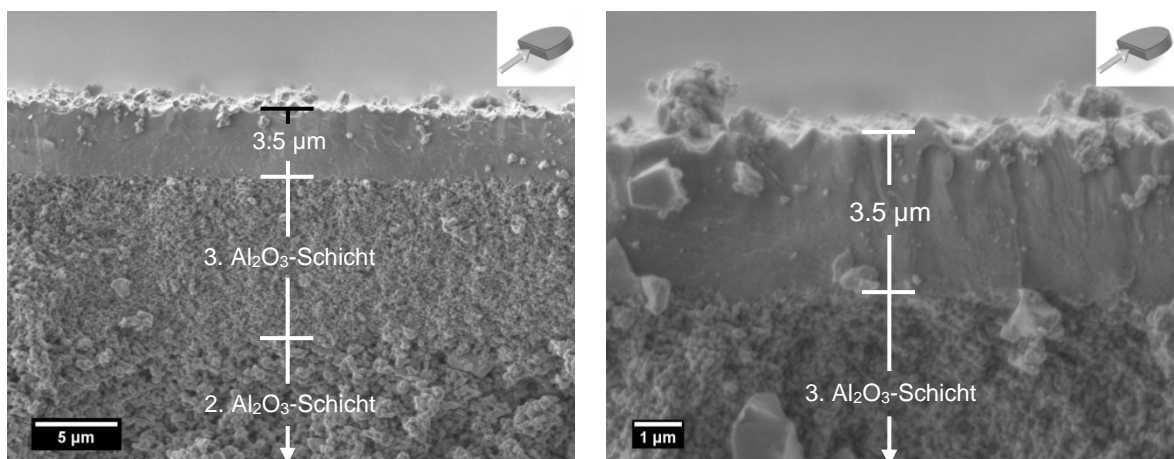


Abbildung 4.57: REM-Aufnahmen der Probe ET-Si-SOD\_F5 im Querschnitt.



Um zu untersuchen, wie gut das Prinzip der zweistufigen Kristallisation von Silica-Sodalith-Filmen durch Verwendung von TMA-AlSi-SOD-Nanopartikeln als Impfkristalle funktioniert, erfolgte die elektrostatische Anhaftung der Nanopartikel und der folgende zweite Kristallisationsschritt auf der grobkörnigen Rückseite eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägers. In diesem Fall ist die Ausbildung einer vollständig verwachsenen Schicht sehr viel komplizierter, da zwischen den Korund-Körnern  $\mu\text{m}$ -große Lücken existieren. Abbildung 4.58 zeigt die REM-Aufnahmen der Probe ET-Si-SOD\_F6.

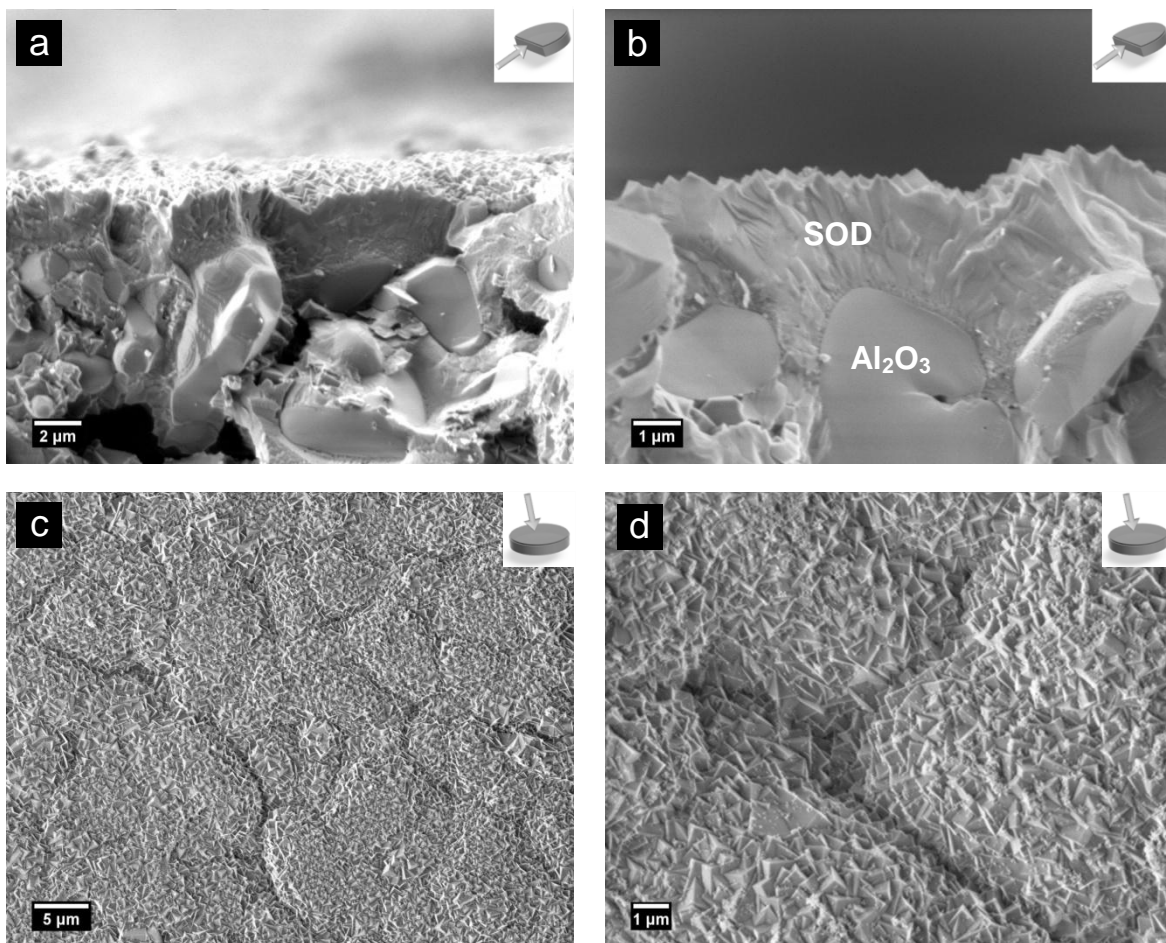


Abbildung 4.58: REM-Aufnahmen der Probe ET-Si-SOD\_F6 im Querschnitt (oben) und in der Aufsicht (unten).

Die REM-Aufnahmen zeigen, dass selbst unter diesen anspruchsvollen Bedingungen ein dicht verwachsener Film generiert werden kann. Das von den Impfkristallen ausgehende Kristallwachstum ist in Abbildung 4.58b zu erkennen. Die Kristallite verwachsen miteinander und bilden eine etwa  $2.5 \mu\text{m}$  dicke Schicht, ohne Hohlräume oder Spalten frei zu lassen. Die Vergrößerung der Abbildung 4.58b und das Schema in Abbildung 4.59



verdeutlichen das angewandte Prinzip zur Erzeugung eines dichten Silica-Sodalith-Films.

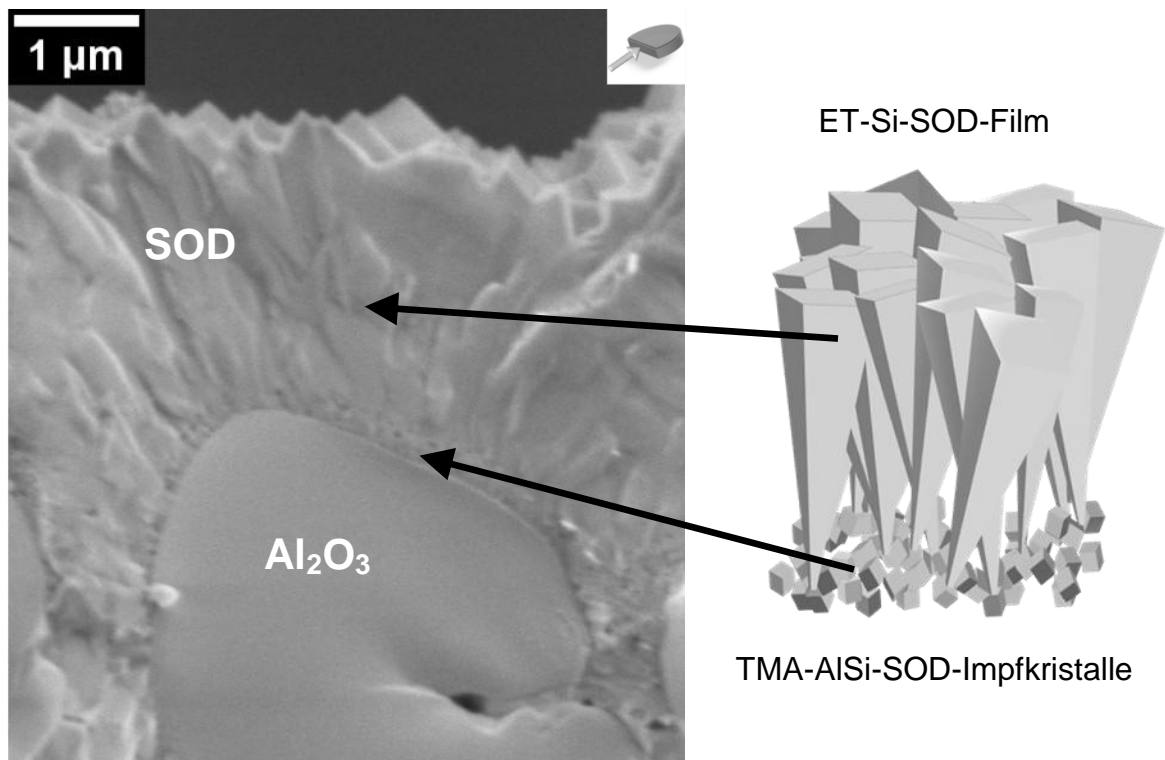


Abbildung 4.59: REM-Aufnahme der Probe ET-Si-SOD\_F6 im Querschnitt (Vergrößerung der Abbildung 4.58b). Prinzip der zweistufigen Kristallisation eines Ethylamin-Silica-Sodalith-Films durch Verwendung von TMA-AlSi-SOD-Nanopartikeln als Impfkristalle.

Bei Verwendung von Membranscheiben, welche durch das Dip-Coating-Verfahren mit Sodalith-Nanokristallen beschichtet wurden, treten während der Filmerzeugung große Makrodefekte auf. In Abbildung 4.60 sind die REM-Aufnahmen der Proben ET-Si-SOD\_F7 und \_F8 gezeigt. Innerhalb der zugewachsenen Sodalith-Schicht sind große Löcher von einigen 10 µm zu erkennen. Durch den Dip-Coating-Prozess kann es zum Einschluss von Luftblasen zwischen der Oberfläche des  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägers und der Beschichtung kommen. An den Stellen, an denen sich die Einschlüsse befinden, wird die Anlagerung der Nanokristalle verhindert. Während des Trocknungsprozesses kommt es zum Zerplatzen der Luftblasen und damit zur Erzeugung von freien Bereichen auf der Oberfläche der Keramikscheibe (siehe Kap. 4.2.1, Abbildung 4.30).

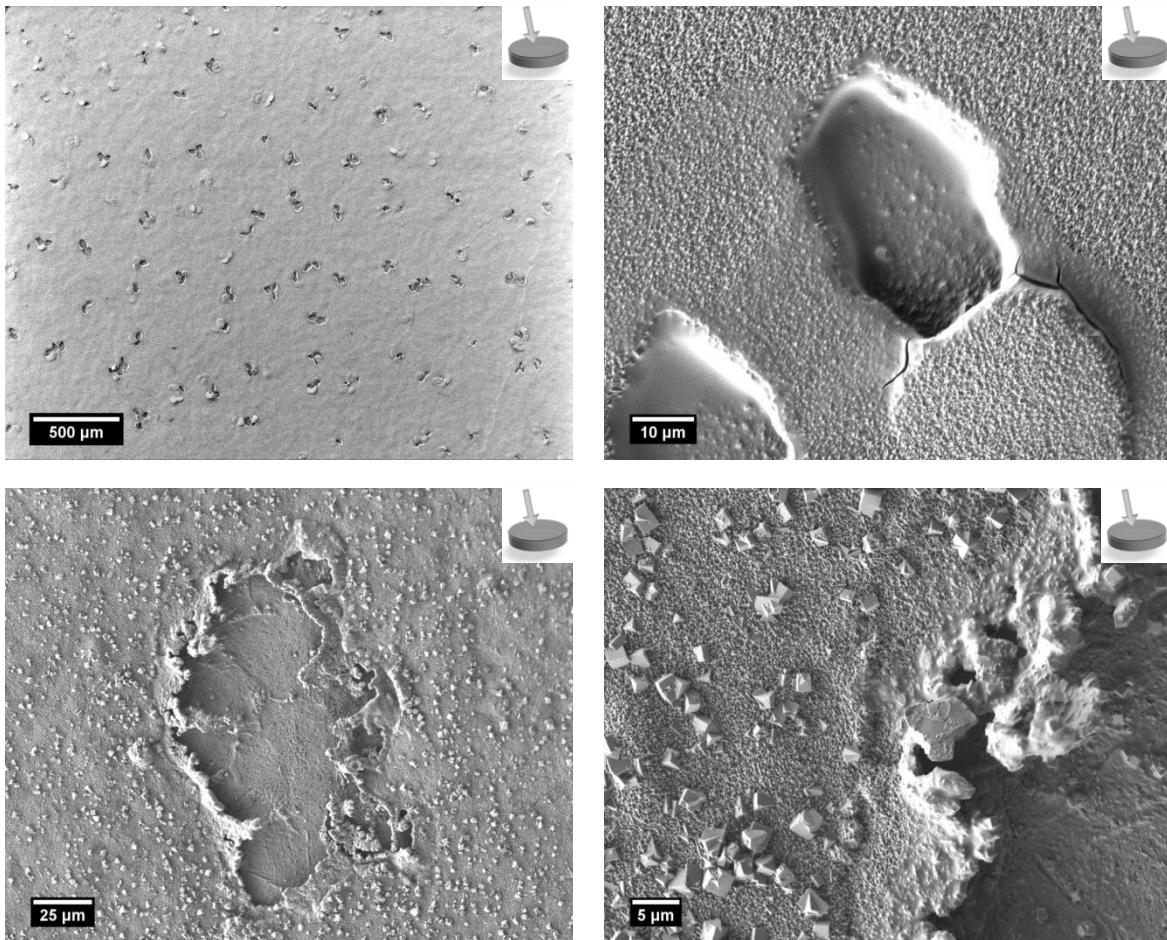


Abbildung 4.60: REM-Aufnahmen der Proben ET-Si-SOD\_F7 und \_F8 in der Aufsicht.

Da das Kristallwachstum nur an den Stellen fortgesetzt werden kann, an denen sich Impfkristalle befinden, werden die Löcher der gedippten Schicht quasi 1:1 übertragen. Durch das Wachstum parallel zur Trägersoberfläche können sich die einzelnen Kristallite zwar zu einer Schicht vereinen, die freien Bereiche sind dafür jedoch zu großflächig.

Noch weitaus größere Fehler in der Sodalith-Schicht können beobachtet werden, wenn die Permanentträger zuvor im falschen pH-Bereich (pH 2) durch elektrostatische Adhäsion mit den Nanokristallen beschichtet wurden. Eine Anhaftung der auftretenden Agglomerate findet dann nur an einzelnen Stellen auf der Oberfläche des Trägers statt, während andere Bereiche frei bleiben (siehe Kap. 4.2.2, Abbildung 4.32). Wiederum kann das Kristallwachstum nur an den beschichteten Stellen erfolgen. Die REM-Aufnahmen der Probe ET-Si-SOD\_F9 sind in Abbildung 4.61 gezeigt.

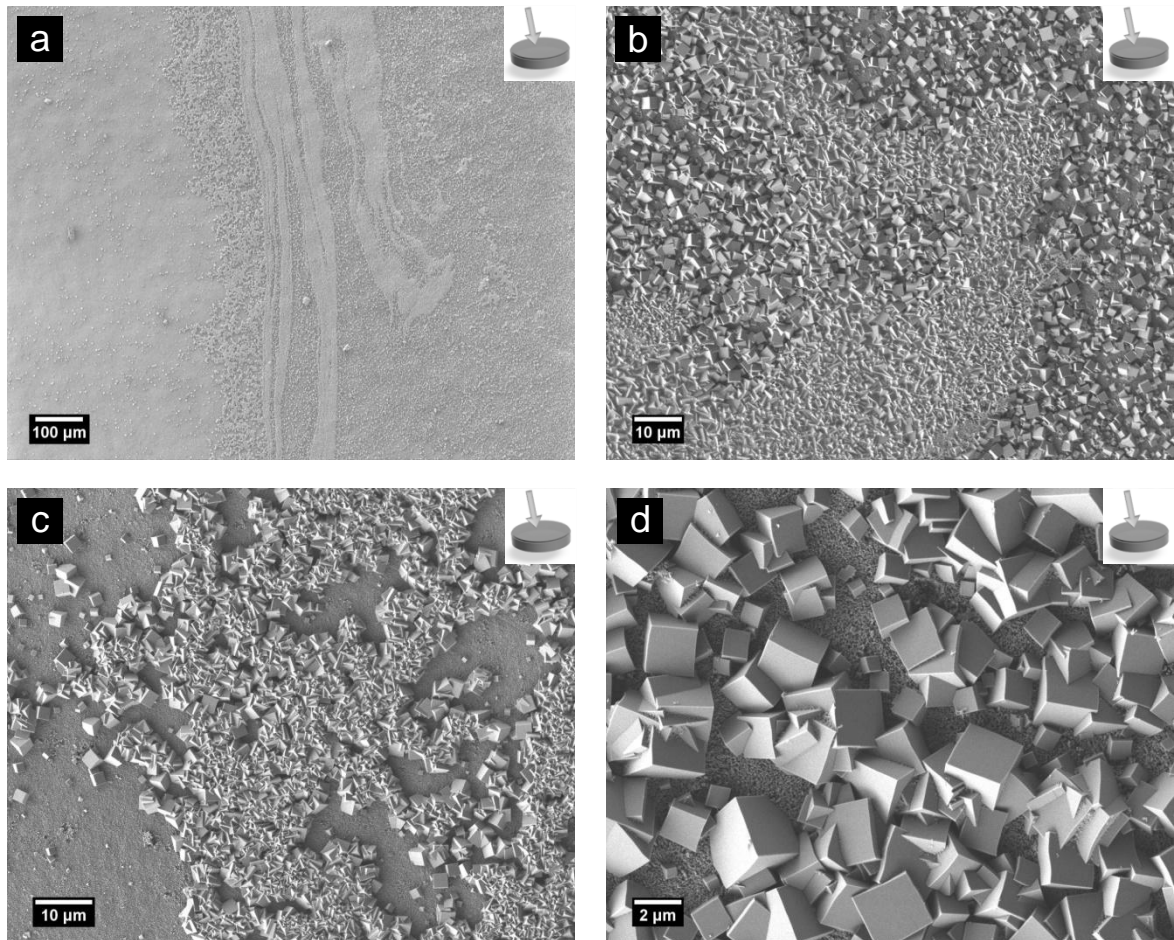


Abbildung 4.61: REM-Aufnahmen der Probe ET-Si-SOD\_F9 in der Aufsicht.

Im zweiten Kristallisationsschritt wurden die Impfkristalle zum Wachstum angeregt. An den Stellen, an denen die Konzentration der Impfkristalle durch die abgeschiedenen Agglomerate sehr hoch war, konnte die Ausbildung eng miteinander verwachsener Kristalle beobachtet werden (Abbildung 4.61b,c). Das Auftreten nicht vollständig die Oberfläche bedeckender Kristalle ist vermutlich auf eine sehr geringe Konzentration nicht-agglomerierter Impfkristalle, die elektrostatisch angehaftet wurden, zurückzuführen. Die Lücken zwischen diesen Keimen werden mit abnehmender Konzentration immer größer und es kann keine homogene Schicht mehr ausgebildet werden (Abbildung 4.61c und d).

Festzuhalten bleibt, dass die elektrostatische Anhaftung der TMA-Sodalith-Nanokristalle bei pH 6.5 durch einen zweiten Kristallisationsschritt mit Ethylamin als SDA unter hydrothermalen Bedingungen zu homogen verwachsenen und dünnen Silica-Sodalith-Filmen führt. Während bei den unbehandelten und mit SOD-Impfkristallen beschichteten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramikscheiben bei der Untersuchung auf Gasdichtigkeit mit Wasserstoff ein viskoser Fluss von ca.  $5.06 \cdot 10^5 \text{ l(STP) h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$  gemessen wurde, konnte bei

den erhaltenen ET-Si-SOD-Filmen \_F5 und \_F6 kein messbarer Fluss detektiert werden. Die mittels zweistufiger Kristallisationstechnik präparierten Silica-Sodalith-Filme enthalten weder Mikro-, Meso- noch Makroporen. Um aus diesen dichten Schichten wasserstoffselektive Membranen zu erzeugen, muss das Ethylamin aus den Hohlräumen der Sodalith-Struktur entfernt werden. Auf diese Thematik wird in Kapitel 4.4.2 ausführlich eingegangen. Die dichten Sodalith-Schichten lassen sich jedoch auch anderweitig einsetzen, beispielsweise als Korrosionsschutz. Durch die chemische Beständigkeit gegen Säuren und Lösungsmittel aller Art, die mechanische und thermische Stabilität und die besondere Eigenschaft der Schichten, selbst für Gase undurchdringbar zu sein, eignen sich die Silica-Sodalith-Filme als Schutzschichten in vielen Bereichen.

#### 4.3.2.2 Alumosilicatische Sodalith-Filme

Wie im vorausgegangen Kapitel bereits anhand von Pulvermaterialien diskutiert, ist es möglich, im zweiten Kristallisationsschritt erneut das Tetramethylammonium-Kation einzusetzen, um so zu reinen TMA-AlSi-SOD-Filmen zu gelangen. In Abbildung 4.62 ist das Röntgen-Diffraktogramm der Probe TMA-AlSi-SOD\_F3 im Vergleich zum unbehandelten und dem durch elektrostatische Anhaftung mit SOD-Nanokristallen beschichteten  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger dargestellt.

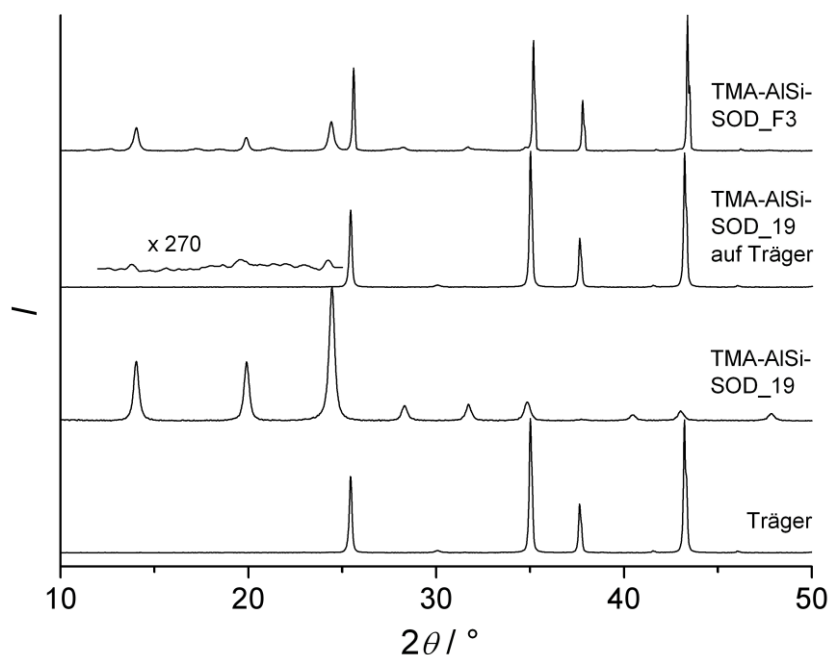


Abbildung 4.62: Röntgen-Diffraktogramm der Probe TMA-AlSi-SOD\_F3 im Vergleich zum Bulkmaterial (TMA-AlSi-SOD\_19), dem unbehandelten und mit TMA-Sodalith-Nanokristallen beschichteten  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger.

Die Reflexe der Sodalith-Phase besitzen nach dem zweiten Kristallisations-schritt von 24 Stunden eine höhere Intensität. Deutlich zu erkennen ist jedoch die ausgeprägte Linienverbreiterung, die auf eine nur geringe Zunahme der Teilchengröße schließen lässt. Das Kristallwachstum verläuft, anders als bei der Verwendung von Ethylamin, sehr viel langsamer. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.63 bestätigen dieses Resultat.

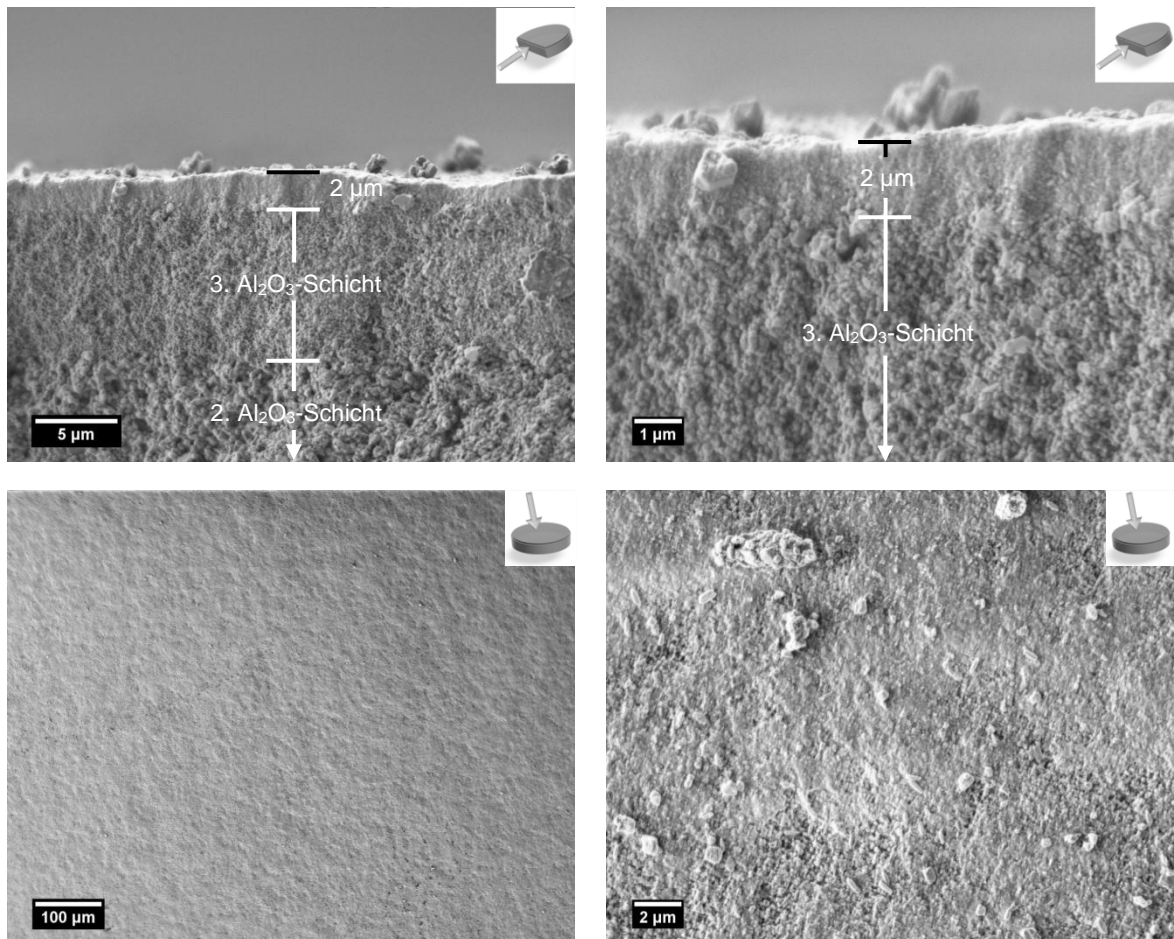


Abbildung 4.63: REM-Aufnahmen der Probe TMA-AlSi-SOD\_F3 im Querschnitt (oben) und in der Aufsicht (unten).

Im Querschnitt ist zu sehen, dass ein etwa zwei Mikrometer hoher und gleichmäßiger Sodalith-Film erzeugt wurde. In der Aufsicht sind keine Makrodefekte zu erkennen. Allerdings zeigen die jeweiligen Vergrößerungen, dass die einzelnen Kristallite nicht sehr dicht miteinander verwachsen sind. Die Prüfung der Gasdichtigkeit dieses Films ergab einen Fluss von  $2.51 \cdot 10^5 \text{ l(STP) h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ . Dieser ist zwar nur halb so groß wie der an den unbehandelten Trägerscheiben gemessene viskose Fluss, bewegt sich jedoch in der gleichen Größenordnung. Es handelt sich demnach um keine dichte Sodalith-Schicht.

Die Versuche zur in-situ-Kristallisation von Hydroxy-Sodalith-Schichten (Kap. 4.3.1.2) haben gezeigt, dass aufgrund des frühen Auftretens von Fremdphasen kein homogener Sodalith-Film erzeugt werden konnte. In der Literatur wird beschrieben, dass dieses Problem selbst bei der zweistufigen Kristallisationstechnik unter Verwendung von Hydroxy-Sodalith-Impfkristallen auftritt [24,25]. In der vorliegenden Arbeit wurden für die zweistufige Kristallisation von Hydroxy-Sodalith-Filmen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger verwendet, die mit TMA-AlSi-SOD-Nanokristallen beschichtet wurden. Der zweite Kristallisationsschritt wurde ohne den Einsatz eines organischen strukturdirigierenden Agens durchgeführt. Nach den im experimentellen Teil angegebenen Zusammensetzungen der Reaktionsansätze Na-AlSi-SOD\_F3 bis \_F5 konnte durch die Verwendung von Natriummetasilicat und Natriumaluminat als Vorstufenreagenzien eine klare Lösung erhalten werden. Bei den Proben Na-AlSi-SOD\_F3 und \_F4 wurden  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger verwendet, die mittels elektrostatischer Adhäsion mit TMA-Sodalith-Nanopartikeln beschichtet wurden. Die Röntgen-Diffraktogramme der nach drei und 24 Stunden erhaltenen Proben sind in Abbildung 4.64 im Vergleich zum Bulkmaterial (Na-AlSi-SOD\_01) und dem unbehandelten Träger dargestellt.

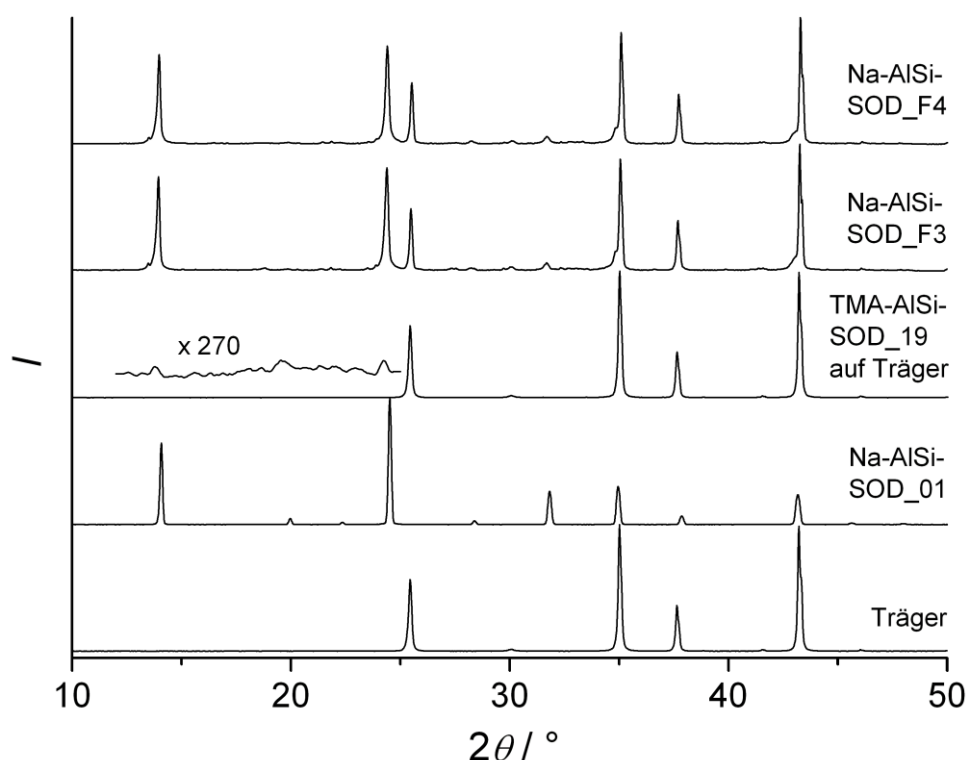


Abbildung 4.64: Röntgen-Diffraktogramme der Proben Na-AlSi-SOD\_F3 und \_F4 im Vergleich zum Bulkmaterial (Na-AlSi-SOD\_01), dem unbehandelten und mit TMA-Sodalith-Nanokristallen beschichteten  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger.



Die Sodalith-Reflexe treten in beiden Proben (Na-AlSi-SOD\_F3 und \_F4) mit hoher Intensität auf. Zusätzlich sind sie im Vergleich zum Bulkmaterial etwas verbreitert, zeigen jedoch untereinander trotz der unterschiedlichen Reaktionszeiten von drei bzw. 24 Stunden keine weiteren Abweichungen. Desweiteren gibt es keine Anzeichen für das Auftreten von Fremdphasen. In Abbildung 4.65 sind die REM-Aufnahmen dieser beiden Proben im Querschnitt gezeigt.

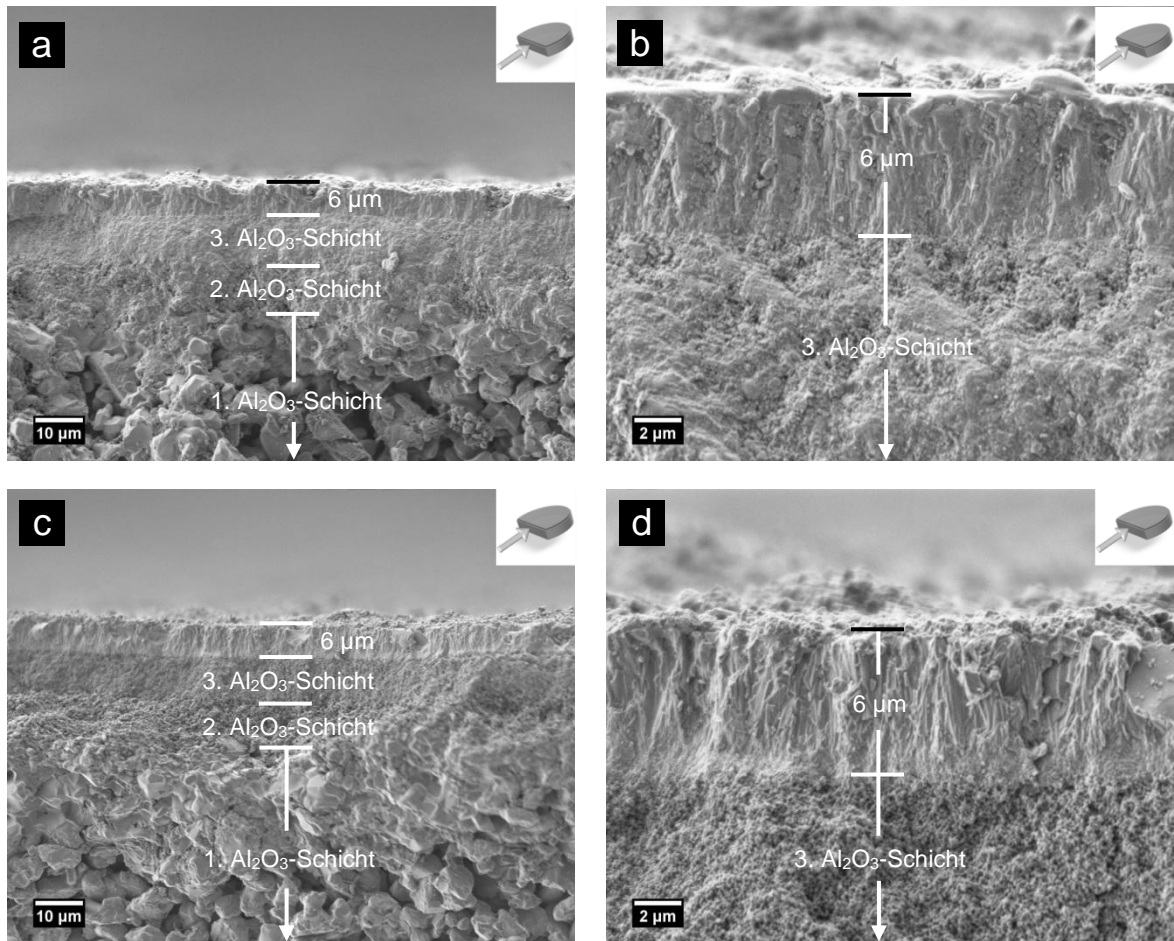


Abbildung 4.65: REM-Aufnahmen der Proben Na-AlSi-SOD\_F3 (oben) und \_F4 (unten) im Querschnitt.

Nach drei Stunden Kristallisationszeit konnte ein 6 µm dicker Hydroxy-Sodalith-Film (Abbildung 4.65a,b) beobachtet werden. Mit Erhöhung der Syntheszeit auf 24 Stunden wurde die Schichtdicke entgegen den Erwartungen jedoch nicht vergrößert (Abbildung 4.65c,d). Weiterhin ist bei beiden Filmen ein ausgeprägtes Kristallwachstum in vertikaler Richtung zu erkennen. Die Kristallite sind stark miteinander verwachsen und bilden eine homogene und gleichmäßig hohe Schicht. In der Aufsicht ist im Gegensatz zu

den in-situ-Proben (Kap. 4.3.1.2, Abbildung 4.48) kein Anzeichen für das Auftreten einer Fremdphase zu erkennen (Abbildung 4.66).

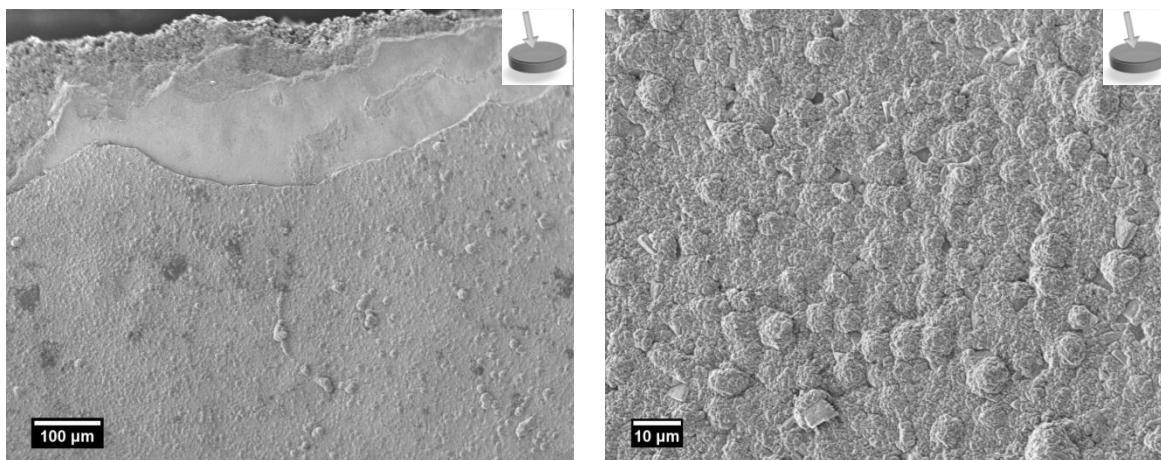


Abbildung 4.66: REM-Aufnahmen der Probe Na-AlSi-SOD\_F4 in der Aufsicht.

Große halbkugelförmige Aggregate treten bei Vergrößerung der Oberflächenansicht allerdings auch hier in Erscheinung. Trotzdem wirkt die Schicht dicht verwachsen, wie es die Querschnittsansichten bestätigen. Die Gasdichtigkeitsmessungen lieferten wie schon bei den Ethylamin-Silica-Sodalith-Filmen auch hier keine messbaren Flüsse, obwohl in der Synthese kein SDA verwendet wurde. Allerdings sind die Käfige der Sodalith-Struktur mit Wasser, Natrium- und Hydroxid-Ionen gefüllt. Um die Poren der SOD-Schicht für kleine Gase zugänglich zu machen, müssen die überschüssigen Ionen durch einen aufwändigen Waschprozess entfernt werden. Das Wasser lässt sich durch thermisches Aufheizen beseitigen. Da jedoch der Schwerpunkt dieser Arbeit auf den Silica-Sodalith-Filmen liegt und die Optimierung von Hydroxy-Sodalith-Membranen ausführlich in der Literatur beschrieben wird [24-27], wurden an dieser Stelle keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

Setzt man im zweiten Kristallisationsschritt einen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger ein, der durch die Dip-Coating-Methode mit SOD-Nanokristallen beschichtet wurde, so zeigt sich auch hier das Auftreten großer Makrodefekte. In Abbildung 4.67 sind die REM-Aufnahmen der Probe Na-AlSi-SOD\_F5 im Querschnitt und in der Aufsicht gezeigt.



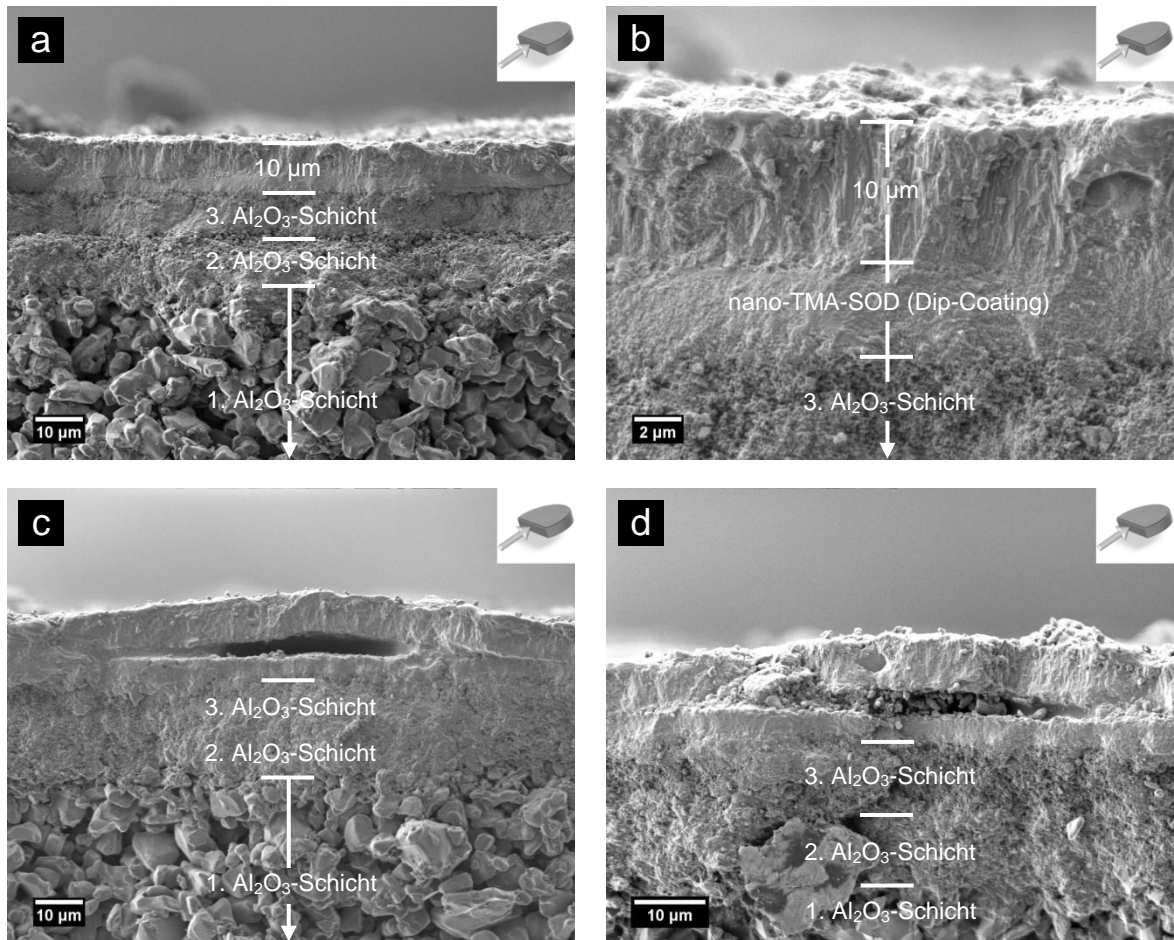


Abbildung 4.67: REM-Aufnahmen der Probe Na-AlSi-SOD\_F5 im Querschnitt.

Wie bei den Proben Na-AlSi-SOD\_F3 und \_F4 kommt es zur Ausbildung einer verwachsenen Sodalith-Schicht. Allerdings ist in diesem Fall eine sehr dicke Schicht an TMA-AlSi-SOD-Nanokristallen in den Querschnittsaufnahmen zu erkennen, die durch den Dip-Coating-Prozess auf der Oberfläche des Trägers abgeschieden wurde (Abbildung 4.67a und b). Auf dieser Schicht kommt es zur Kristallisation des Hydroxy-Sodaliths, wodurch ein 6 µm dicker Film ausgebildet wird. In den REM-Aufnahmen (Abbildung 4.67c und d) können jedoch große Lücken beobachtet werden. Aufgrund von Spannungen innerhalb des hochkristallinen Hydroxy-Sodalith-Films kommt es vermutlich zur Trennung des über weite Bereiche stabilen Verbunds der TMA- und Na-AlSi-SOD-Schichten. Diese Beobachtungen wurden bei den Proben Na-AlSi-SOD\_F3 und \_F4 nicht gemacht. Eine Voraussetzung für die Erzeugung von homogenen, gleichmäßig dicken und dichten Hydroxy-Sodalith-Filmen scheint demnach eine sehr dünne Schicht an Impfkristallen zu sein, wie sie mittels elektrostatischer Adhäsion hergestellt werden können.

## 4.4 Entfernung organischer Gastverbindungen

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur Entfernung organischer Gastsubstanzen aus Silica-Sodalithen und TMA-Sodalith-Nanokristallen diskutiert. Anschließend wird die Detemplatisierbarkeit von Ethylamin-Silica-Sodalith-Filmen erörtert.

### 4.4.1 Detemplatisierung von Silica-Sodalithen

An dieser Stelle soll zuerst auf die Problematik der Detemplatisierung von Silica-Sodalithen hingewiesen werden. Aufgrund der Clathrasil-Struktur, die durch eine Aneinanderreihung von  $[4^66^8]$ -Käfigen aufgebaut wird, weisen die Silica-Sodalithe kein frei zugängliches Porensystem auf. Im Gegensatz zu den kanalartigen Strukturen größerporiger Zeolithe und Zeosile wie MFI, A und X, die mindestens Achterring-Zugangsfenster aufweisen, sind Diffusionsvorgänge in den engporigen Sodalithen sehr stark erschwert, wodurch die Entfernung der Gastsubstanzen zu einem komplizierten und zeitaufwändigen Prozess wird. Das organische SDA muss erst zerstört werden, damit die kleineren Zersetzungsprodukte aus den Käfigen herausdiffundieren können. Die erfolgreiche Entfernung der Gastspezies unter vollständigem Erhalt des silicatischen Gerüsts ist einerseits abhängig von der Stabilität des Gastmoleküls und der Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast, andererseits spielen die Länge der Diffusionswege und der dynamische Durchmesser der Porenfenster entscheidende Rollen. Zur Zerlegung der organischen Spezies im Inneren der Käfige in oxidierte Zersetzungsprodukte müssen der Zugang von Sauerstoff und der Abtransport der Zersetzungsfragmente gewährleistet sein. Molekularer Sauerstoff besitzt einen kinetischen Durchmesser von ungefähr 3.5 Å. Der dynamische Durchmesser der Sechser-Ringe des Silica-Sodalith-Gerüsts liegt jedoch bei nur 2.8 Å. Nur durch die außergewöhnliche Struktur des Sodaliths, die sich durch kooperative Tetraederrotation ohne rekonstruktive Strukturänderungen verzerren und dadurch bei sehr hohen Temperaturen zu einer annähernd vollständigen Expansion des  $\text{SiO}_2$ -Gerüsts führen kann, ist überhaupt eine Entfernung der Gastsubstanzen möglich, wenn auch häufig nur unvollständig [209]. Zusätzlich können die Si–O–Si-Brücken durch die thermische Behandlung zu solch starken Schwingungen angeregt werden, dass es zu einer Art „Atmen“ der Sechser-Ringe kommt. Die Länge der Diffusionswege spielt eine weitere bedeutende Rolle. So gelingt z.B. die Entfernung des Templats an mikrometer-großen Kristallen nur partiell [48]. Die auf diesem Wege erhältlichen Materialien zeichnen sich durch gräuliche bis intensiv schwarze Färbungen aus, die auf größere Gerüstdefekte

hinweisen, in denen sich Kohlenstofffragmente zu Clustern (Koks) zusammengelagert haben. Die Entfernung der organischen Komponente kann nur sehr langsam und schrittweise erfolgen. Abbildung 4.68 zeigt den Detemplatisierungsvorgang anhand eines Strukturausschnitts.

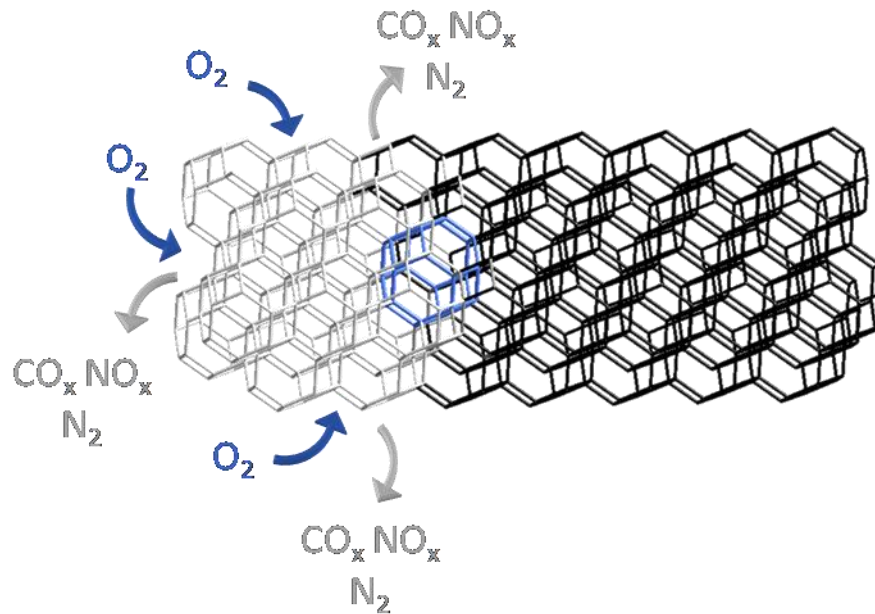


Abbildung 4.68: Schematische Darstellung des Detemplatisierungsvorgangs an einem Ausschnitt aus der Sodalith-Struktur.

Zur Zerlegung der organischen Substanz in oxidierte Zersetzungsprodukte im Innern des blauen Sodalith-Käfigs muss der Sauerstoff von außen erst in das Strukturgerüst hineindiffundieren. Dazu müssen jedoch freie Diffusionswege vorhanden sein. Bevor das SDA aus dem Inneren der Struktur entfernt werden kann, müssen also zuerst Diffusionswege geschaffen werden. Innerhalb solcher Diffusionskanäle kommt es zwangsläufig zur gegenseitigen Behinderung der von Sauerstoff und Zersetzungsfragmenten. Eine Verkürzung der Diffusionswege ist daher bei den kleinporigen Bulkmaterialien eine Voraussetzung für die erfolgreiche Entfernung der Gastspezies. Daher wurden die unter hydrothermalen Bedingungen hergestellten Silica-Sodalithe (siehe Kap. 3.2.1 und 4.1.1) vor der Calcination in einer Kugelmühle zu einem sehr feinen Pulver zermahlen. Die REM-Aufnahme und das Röntgen-Pulverdiffraktogramm einer auf diese Weise zerkleinerten Silica-Sodalith-Probe wurden bereits in Kapitel 4.1.1 (Abb. 4.2 und 4.3) gezeigt. Die Mikrometer-großen Kristalle und damit auch die Diffusionswege konnten auf diese Weise erheblich verkleinert werden.

Die Calcination der verschiedenen Silica-Sodalithe zeigt abhängig von den eingelagerten strukturdirigierenden Agenzien recht unterschiedliche Resultate. In Abbildung 4.69 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von calcinierten Proben der Synthesansätze TR-Si-SOD\_01, ED-Si-SOD\_01 und EG-Si-SOD\_01 im Vergleich zu den jeweiligen as-synthesized-Proben dargestellt. Die Calcination aller Proben erfolgte unter denselben Bedingungen bei 1023 K mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $0.1 \text{ K min}^{-1}$  und für 6 Tage. Im Fall der EG-Si-SOD-Probe wurde nach 6 Tagen die Umwandlung in eine dichte Phase beobachtet. Alle auftretenden Reflexe konnten der Struktur von  $\alpha$ -Quarz zugewiesen werden [240]. BRAUNBARTH konnte zeigen, dass eine thermische Behandlung des Ethylenglykol-Silica-Sodaliths bei 880 K zur Bildung von  $\alpha$ -Cristobalit führt, jedoch bei milderer Temperatur ein Detemplatisierungsgrad von 98.6 % bei gleichzeitigem Erhalt der Wirtstruktur beobachtet werden kann [209]. Die Grenze zwischen der Entfernung des Großteils der organischen Gastsubstanz und einer Umwandlung in eine dichte Phase scheint bei diesem System nur sehr schmal zu sein.

Nach der Calcination der ED-Si-SOD-Probe wurde ein vollständig amorphes Produkt erhalten. Im Diffraktogramm zeigen sich keine scharfen Reflexe.

Das Röntgen-Diffraktogramm der calcinierten TR-Si-SOD-Probe zeigt neben einer Aufspaltung der Sodalith-Reflexe das Auftreten einer Fremdphase, die dem  $\alpha$ -Cristobalit zugeordnet werden konnte [240]. Auf die Reflexaufspaltung wird ausführlich bei der Calcination des Ethylamin-Silica-Sodaliths eingegangen.

Abbildung 4.70 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme einer calcinierten Trioxan-Silica-Sodalith-Probe nach 6 und nach 17 Tagen. Durch die Verlängerung der thermischen Behandlung wird die Sodalith-Struktur bei dieser Probe zunehmend in  $\alpha$ -Cristobalit transformiert. Nach 17-tägiger Calcination treten die Sodalith-Reflexe nur noch mit sehr schwacher Intensität auf. Auch BRAUNBARTH hat den Trioxan-Silica-Sodalith einer thermischen Behandlung bei 865-875 K unterzogen [209]. Mit zunehmender Temperatur konnte ebenfalls das Auftreten der dichten Phase  $\alpha$ -Cristobalit beobachtet werden. Eine Reflexaufspaltung war im Röntgen-Diffraktogramm jedoch nicht zu bemerken.

Die thermische Behandlung der verschiedenen Silica-Sodalithe führte also zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen. Dabei wurden nicht nur identische Bedingungen gewählt, die vorgestellten Proben wurden sogar gleichzeitig im selben Ofen calciniert.

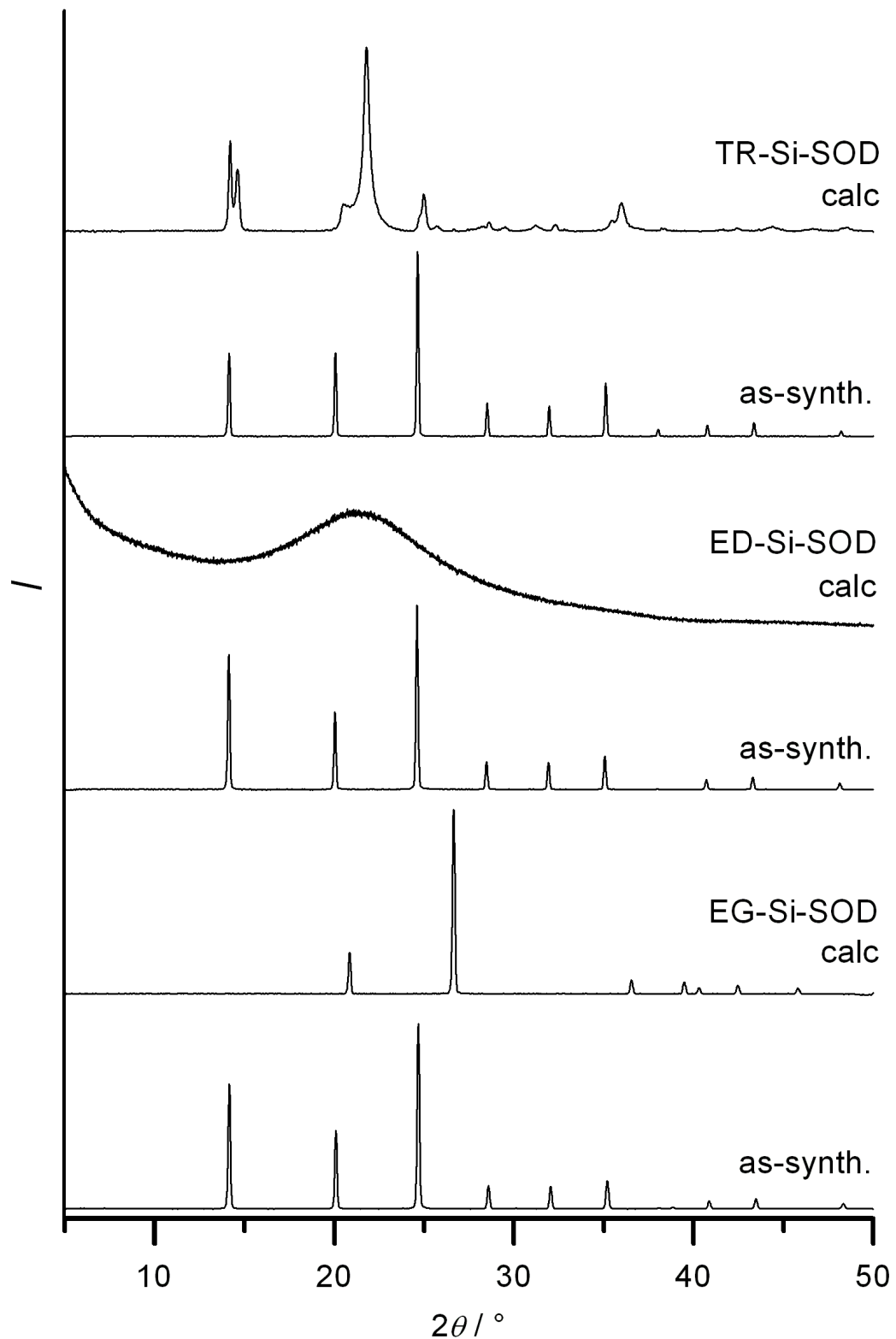


Abbildung 4.69: Röntgen-Diffraktogramme von Silica-Sodalithen jeweils vor und nach der Calcination bei 1023 K. Durch die thermische Behandlung entsteht bei Ethylenglykol-Silica-Sodalith die dichte Phase  $\alpha$ -Quarz, bei Ethylendiamin-Silica-Sodalith ein amorphes Produkt, bei Trioxan-Silica-Sodalith die dichte Phase  $\alpha$ -Cristobalit.

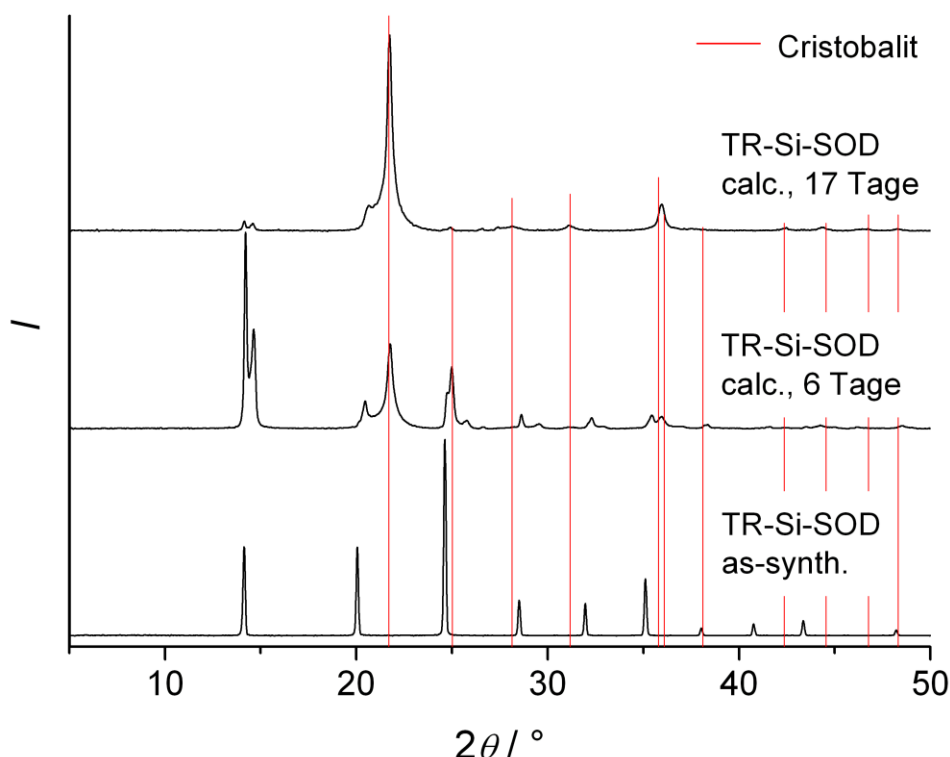


Abbildung 4.70: Röntgen-Diffraktogramme einer Trioxan-Silica-Sodalith Probe vor und nach der Calcination. Die roten Linien entsprechen den Reflexlagen des  $\alpha$ -Cristobalit [240].

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Proben zeigt der Ethylamin-Silica-Sodalith eine sehr hohe Temperaturbeständigkeit und keinerlei merkliche Zersetzung der Wirtstruktur bei Temperaturen bis zu 1273 K. Nach beendeter Calcination dieser Verbindung konnte im Röntgen-Pulverdiffraktogramm eine Reflexaufspaltung beobachtet werden, die auf ein partielles Kollabieren der Struktur mit einhergehender Volumenkontraktion zurückzuführen ist, was mit einem Übergang von der kubischen in die rhomboedrische Symmetrie zusammenhängt (Abbildung 4.71) [48]. Die thermische Behandlung erfolgte zum Vergleich mit den anderen Silica-Sodalithen zunächst ebenfalls für 6 Tage bei 1023 K. In Abbildung 4.71 ist neben den Röntgen-Diffraktogrammen der as-synthesized und der calcinierten Proben ein Foto des Produktes gezeigt. Die Probe weist eine graue Färbung auf, was auf die Existenz von Kohlenstoffresten deutet. Unter den angewandten Calcinationsbedingungen konnte daher keine vollständige Detemplatisierung erreicht werden.

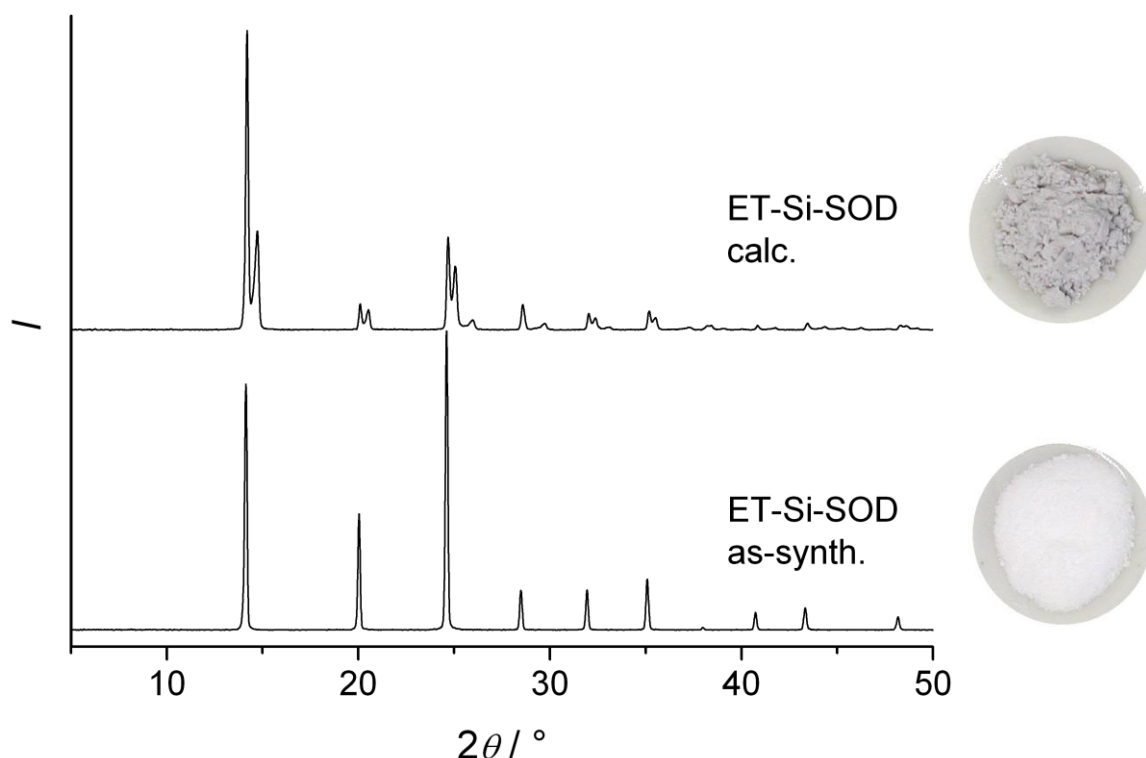


Abbildung 4.71: Röntgen-Diffraktogramme einer Ethylamin-Silica-Sodalith-Probe vor und nach 6-tägiger Calcination. Die Fotos zeigen die auftretende Färbung nach der thermischen Behandlung.

Eingehende röntgenographische Strukturuntersuchungen an detemplatisierten Silica-Sodalithen wurden bereits von WERTHMANN im Rahmen ihrer Doktorarbeit unternommen [48]. Ausgehend von den für die Silica-Sodalithe bekannten kubischen Raumgruppen  $Im\bar{3}m$  (229) und  $I\bar{4}3m$  (217) wurden in diesen Untersuchungen mit Hilfe von Obergruppen-/Untergruppenbeziehungen fünf durch die Symmetrierniedrigung in Frage kommende  $R$ -zentrierte Raumgruppen abgeleitet. Dabei wurde die beste geometrische Anpassung des Sodalith-Käfigs in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $R\bar{3}$  (148) erreicht. Durch eine Rietveld-Analyse konnte dieses Ergebnis bestätigt werden. Außerdem zeigte eine Differenz-Fouriersynthese Elektronendichten mit weniger als  $\pm 1$  Elektron/Å<sup>3</sup>. Die Anwesenheit organischer Restanteile in den Hohlräumen der Sodalith-Struktur konnte damit ausgeschlossen werden. Bei den calcinierten Verbindungen handelte es sich demnach um rein poröse SiO<sub>2</sub>-Modifikationen. Bei WERTHMANN erfolgte die Calcination der Proben bei einer Temperatur von 1193 K mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 K/min und einer Dauer von 12 Wochen. Erhalten wurde ein vollständig weißes Pulver. Im Hinblick auf die Detemplatisierung der Sodalith-Filme ist eine thermische Behandlung über einen Zeitraum von mehreren Wochen aus mehreren

Gründen nachteilig. Zum einen kann es durch die hohe thermische Beanspruchung der Materialien zu Defekten in Form von Rissen etc. kommen. Zum anderen besteht die Möglichkeit der Ausbildung einer neuen Phase durch Platzwechselvorgänge zwischen dem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  des Trägers und dem  $\text{SiO}_2$  des Sodalith-Films. Um daher die Calcinationszeit zu verringern, wurden in dieser Arbeit verschiedene Methoden getestet und die Parameter variiert. Für eine optimale Vergleichbarkeit wurden für alle Calcinationsexperimente Proben aus demselben Syntheseansatz (ET-Si-SOD\_01) verwendet. Eine Übersicht zu den durchgeführten Calcinationen der Silica-Sodalithe geben die Tabellen 3.10 bis 3.13 im experimentellen Teil (Kap. 3.3.3, ab S. 70). Bei gut calcinierten Proben, die zu mehr als 98 % detemplatisiert sind, ist es schwierig, Restgehalte an organischen Substanzen zu bestimmen und auftretende Differenzen zwischen einzelnen Proben nachzuweisen. Ein Anhaltspunkt für die mehr oder minder vollständige Detemplatisierung sind die Farberscheinungen der Pulvermaterialien. Schon geringe Mengen an Kohlenstoffresten verursachen graue bis schwarze Farbschattierungen.

Um den Gastgehalt der Silica-Sodalithe zu bestimmen, wurden thermogravimetrische Messungen durchgeführt. Allerdings muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass alle Proben, sobald sie nur noch eine schwach graue bis vollständig weiße Färbung zeigten, einen Massenverlust von höchstens einem Prozent aufwiesen. In dieser Größenordnung befindet sich jedoch auch der Messfehler dieser Analysenmethode. Um dies zu verdeutlichen, werden in den Abbildungen 4.72 und 4.73 jeweils zwei Proben miteinander verglichen. Im ersten Fall zeigten beide Proben nach unterschiedlicher Calcination eine vollständig weiße Farbe und besaßen identische Ein- (vor TG-Messung) und Auswaagen (nach TG-Messung). Werden die Kurven mit einer Abzissenskala von 0.5 Massen-% aufgetragen, lassen sich Unterschiede innerhalb der Messfehlergrenze erkennen. Bei der Auftragung der relativen Masse über einen Bereich von 13 % sind diese Unterschiede verschwindend gering und es kommt quasi zur Deckung der Kurven. In einem solchen Fall lässt sich nicht unmittelbar erkennen, ob ein Massenverlust aufgetreten ist.

Die folgenden Proben zeigten nach der Calcination leichte Farbunterschiede. Während die Probe ET-Si-SOD\_calc39 unter vorgeheiztem Sauerstoffstrom calciniert wurde und eine vollständig weiße Farbe besaß, erfolgte die Calcination von ET-Si-SOD\_calc12 im Muffelofen. Bei dieser Probe wurde eine Grauschattierung beobachtet. Bis auf die Anwendung unterschiedlicher Methoden wurden dieselben Calcinationsparameter verwendet (Tabelle 4.8).



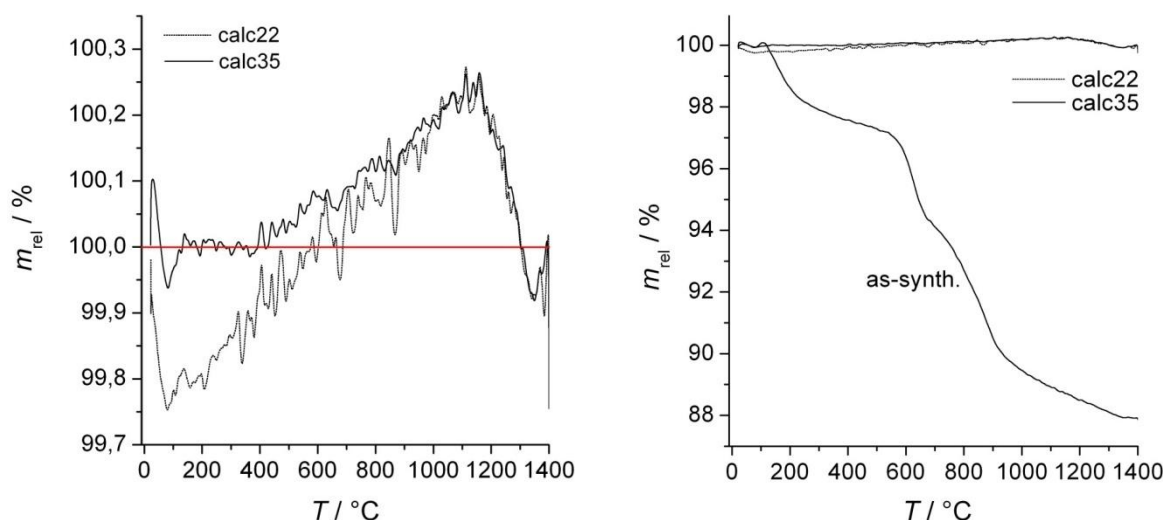


Abbildung 4.72: TG-Kurven der calcinierten ET-Si-SOD-Proben 22 und 35. Links: Auftragung der calcinierten Proben im Bereich um 100 %, rechts: Vergleich zwischen den calcinierten und der as-synthesized Probe.

Wiederum bewegen sich die in den TG-Kurven auftretenden Differenzen im Bereich des Messfehlers. Allerdings erfolgt der auftretende Massenverlust bei Probe calc12 hauptsächlich im Temperaturbereich von 1150-1400 °C (Abbildung 4.73).

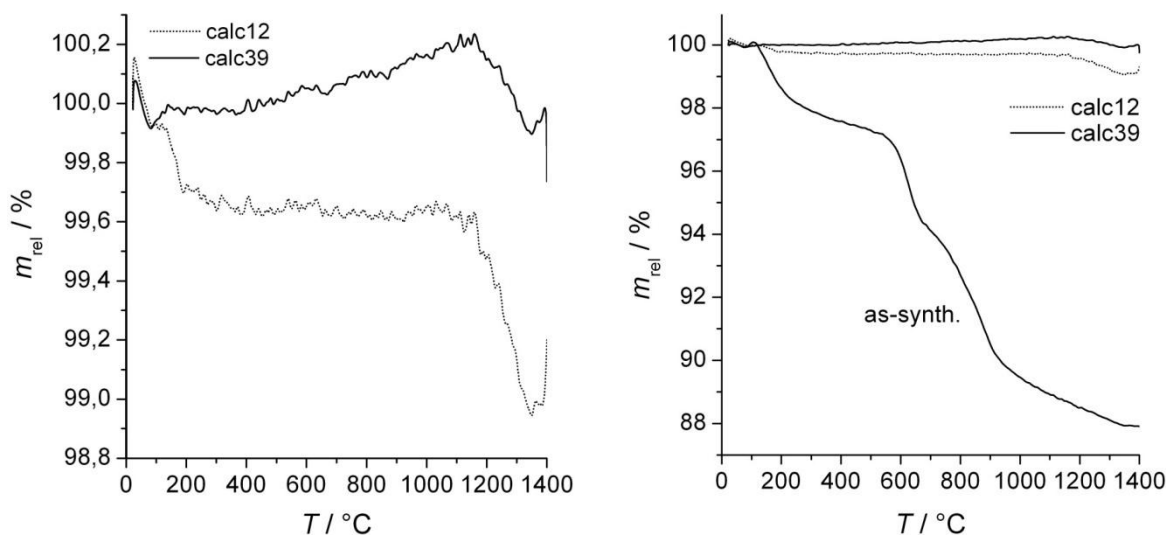


Abbildung 4.73: TG-Kurven der calcinierten ET-Si-SOD-Proben 12 und 39. Links: Auftragung der Kurven im Bereich um 100 % relativer Masse; rechts: Vergleich zwischen den calcinierten und der as-synthesized Probe.

Obwohl diese auftretenden Unterschiede mit den Farberscheinungen der Proben im Einklang stehen, ist diese Messmethode zu ungenau für eine quantitative Bestimmung des organischen Restgehalts. Es lassen sich jedoch

Tendenzen erkennen. Um den absoluten Detemplatisierungsgrad nachzuweisen zu können sind mit der Thermogravimetrie gekoppelte Analysemethoden wie z.B. Massenspektrometrie oder Gaschromatographie erforderlich, die im Rahmen dieser Untersuchungen jedoch nicht zur Verfügung standen.

In

Tabelle 4.8 sind ausgewählte Resultate zusammengefasst, die einen Vergleich des Einflusses der angewandten Verfahren auf die Qualität der calcinierten Proben ermöglichen.

Tabelle 4.8: Vergleich der angewandten Detemplatisierungstechniken. Die Proben wurden für 48 Stunden bei einer Temperatur von 1273 K calciniert. ( $v_1$ : Aufheizgeschwindigkeit,  $v_2$ : Abkühlgeschwindigkeit)

Nr.	Methode	Atm.	$v_1 / \text{K min}^{-1}$	$v_2 / \text{K min}^{-1}$	Farbe	XRD
06	Muffelofen	Luft	0.17	nat.	hellgrau	SOD, a.R.
22	Gasstrom	Luft	0.17	0.50	weiß	SOD, a.R.
35	vorgew. Gasstrom	O <sub>2</sub>	0.17	0.50	weiß	SOD, a.R.
12	Muffelofen	Luft	2.00	nat.	grau	SOD, a.R.
26	Gasstrom	Luft	2.00	2.00	hellgrau	SOD, a.R.
39	vorgew. Gasstrom	O <sub>2</sub>	2.00	2.00	weiß	SOD, a.R.

nat.: natürliches Abkühlen, nach beendeter Calcinationszeit wird der Ofen ausgeschaltet, die Probe kühlt bei geschlossener Ofentür auf Raumtemperatur ab

a.R.: aufgespaltene Reflexe

Aus den Resultaten in

Tabelle 4.8 geht hervor, dass bei allen Proben eine Reflexaufspaltung im Röntgen-Diffraktogramm zu beobachten ist. Dies deutet darauf hin, dass zumindest der Großteil der organischen Gastsubstanz aus den Käfigen der Sodalith-Struktur entfernt worden ist und durch die damit verbundene Volumenkontraktion eine Symmetrieänderung stattgefunden hat. In Abbildung 4.74 sind die Röntgen-Diffraktogramme der calcinierten Proben ET-Si-SOD\_calc12, \_calc26 und \_calc39 im Vergleich zum Diffraktogramm des as-synthesized-Materials dargestellt.

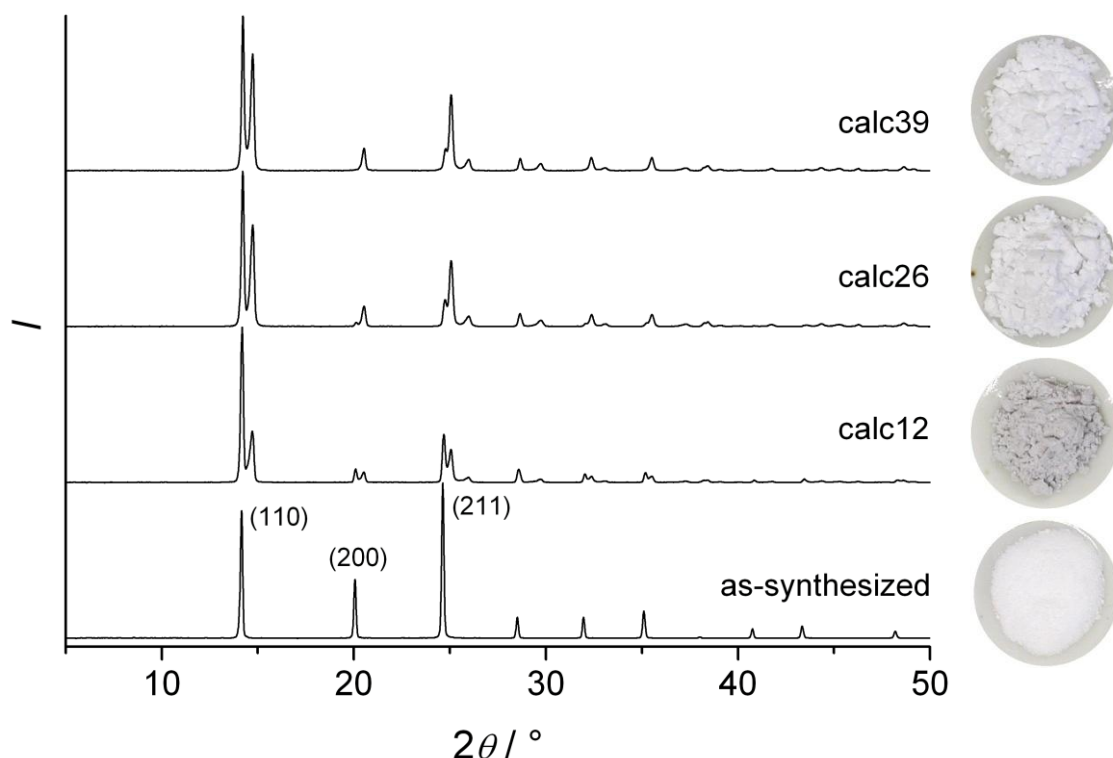


Abbildung 4.74: Vergleich der Röntgen-Diffraktogramme von ET-Si-SOD-Proben, die durch verschiedene Methoden calciniert wurden. Die Fotos zeigen die unterschiedlich auftretenden Farbnancen (rechts).

Obwohl die Reflexspaltung bei allen Proben auftritt, die bei den angegebenen Bedingungen calciniert wurden, herrschen doch unterschiedliche Intensitätsverhältnisse. Um diese deutlicher hervorzuheben, sind in Abbildung 4.75 Ausschnitte der Diffraktogramme dargestellt

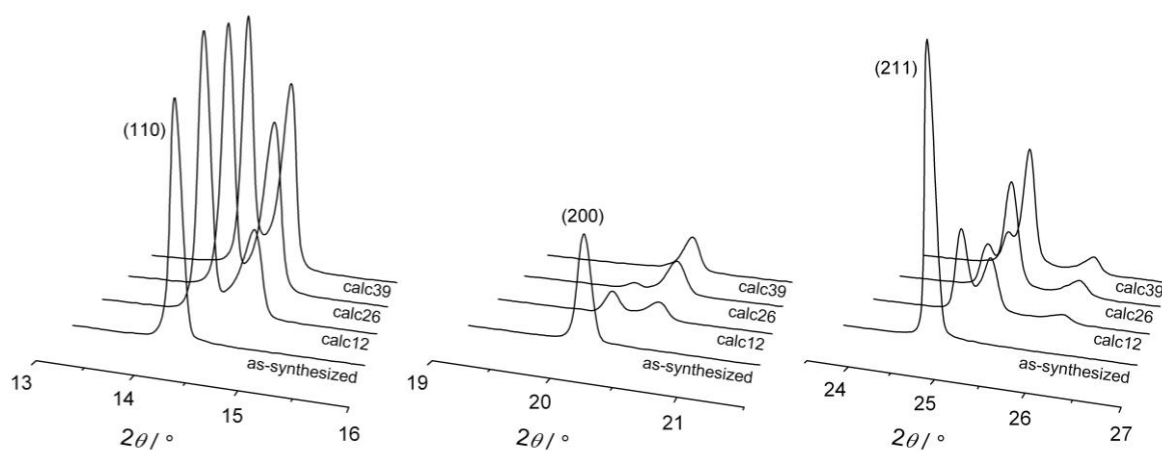


Abbildung 4.75: Ausschnitte des Röntgen-Diffraktogramms aus Abbildung 4.74.

Beim Übergang von der kubischen in die rhomboedrische Symmetrie spaltet der (200)-Reflex nicht auf. In diesem Fall lassen sich die Intensitätsabnahme des kubischen Reflexes und die Zunahme der Intensität des rhomboedrischen Reflexes beobachten.

In Tabelle 4.9 sind die Ergebnisse weiterer Experimente zusammengestellt, um noch genauer den Einfluss der Calcinationsparameter auf die Qualität der erhaltenen Produkte veranschaulichen zu können.

Tabelle 4.9: Vergleich der angewandten Detemplatisierungstechniken an ET-Si-SOD unter Variation der Calcinationsparameter.

Nr.	Methode	$v_1$ / K min <sup>-1</sup>	$T$ / K	$t$	$v_2$ / K min <sup>-1</sup>	Farbe	XRD
05	Muffelofen	0.10	1173	28 d	nat.	hellgrau	SOD, a.R.
08	Muffelofen	0.17	1273	10 d	nat.	weiß	SOD, a.R.
32	vorgew. O <sub>2</sub> -Strom	0.17	1023	14 d	nat.	hellgrau	SOD, a.R.
33	vorgew. O <sub>2</sub> -Strom	0.17	1023	17 d	nat.	weiß	SOD, a.R.
25	Luftstrom	1.00	1273	48 h	1.00	weiß	SOD, a.R.
38	vorgew. O <sub>2</sub> -Strom	1.00	1273	48 h	1.00	weiß	SOD, a.R.
26	Luftstrom	2.00	1273	48 h	2.00	hellgrau	SOD, a.R.
39	vorgew. O <sub>2</sub> -Strom	2.00	1273	48 h	2.00	weiß	SOD, a.R.
40	N <sub>2</sub>	2.00	1273	48 h	2.00	schwarz	SOD
28	H <sub>2</sub> O/Ar	0.17	1273	48 h	0.17	weiß	SOD, a.R.

nat.: natürliches Abkühlen, nach beendeter Calcinationszeit wird der Ofen ausgeschaltet, die Probe kühlt bei geschlossener Ofentür auf Raumtemperatur ab

a.R.: aufgespaltene Reflexe

Die Calcinationsdauer ist von entscheidender Wichtigkeit. Der Zugang des Sauerstoffs sowie der Abtransport der Zersetzungsfragmente erfolgen über weitreichende Diffusionswege, auf denen sich die diffundierenden Teilchen aufgrund ihrer Größe gegenseitig stark behindern. Die vollständige Entfernung der Gastspezies erfordert daher Zeit, wobei während der gesamten Dauer eine konstante Temperatur notwendig ist. So konnte beobachtet werden, dass auch im Muffelofen (Calcinationsmethode 1) bei 1273 K ein weißes Produkt erhalten werden kann, wenn die Dauer der Calcination lang genug ist (calc08). Dagegen wird bei einer Temperatur von 1173 K nur eine hellgraue Färbung erreicht (calc05). Bei 1023 K kann mit einem vorgewärmten Sauerstoffstrom (Calcinationsmethode 3) ein vollständig weißes Material nach 17 Tagen beobachtet werden, während dieses nach 14 Tagen

noch Grauschattierungen zeigt (calc32 und 33). Die Calcinationsdauer konnte bei höheren Temperaturen mit einem kontinuierlichen Gasstrom (Methode 2 und 3) wesentlich reduziert werden. So lässt sich bereits nach 48 Stunden bei 1273 K ein weißes Produkt gewinnen (calc25 und 38). Allerdings sind hierbei die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten von entscheidender Bedeutung. Diese dürfen nicht zu hoch liegen (calc26).

Hier zeigt sich jedoch zusätzlich der Einfluss des verwendeten Gases. Unter denselben Calcinationsbedingungen konnte mit einem vorgewärmten Sauerstoffstrom bei Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten von 2 K/min ein vollständig weißes Pulver erhalten werden, während bei der Verwendung eines Luftstroms eine leichte Grauschattierung auftrat (calc26 und 39). Da Sauerstoff zur oxidativen Zersetzung der organischen Gastkomponente benötigt wird und Stickstoff einen ähnlichen kinetischen Durchmesser wie Sauerstoff besitzt, könnte der Grund für die unterschiedlichen Calcinationsresultate hierin liegen. Bei der Verwendung von Luft liegt ein Verhältnis von 78 % N<sub>2</sub> zu 21 % O<sub>2</sub> vor. Der sich inert verhaltende Stickstoff kann bei der hohen Temperatur ebenso wie Sauerstoff in die Sodalith-Käfige eindringen und die Diffusion von Sauerstoff und den oxidischen Zersetzungsprodukten behindern. Dementsprechend kann in einer gegebenen Zeit weniger organisches Material oxidiert und entfernt werden als unter einer reinen Sauerstoffatmosphäre. Unter extremen Bedingungen, wie bei Abwesenheit von Sauerstoff (N<sub>2</sub>-Strom, calc40), kommt es zur Pyrolyse der organischen Gastkomponenten. Die Folge ist die Entstehung von Koks, das Material wird vollständig schwarz. Unter diesen Bedingungen konnte im Röntgen-Diffraktogramm keine Reflexaufspaltung beobachtet werden. Es tritt lediglich eine Intensitätsänderung auf, wobei der (110)-Reflex am stärksten zunimmt (Abbildung 4.76).

Dagegen konnte durch eine Wasserdampf-Calcination (Steam) bei 1273 K innerhalb von 48 Stunden ein vollständig weißes Pulver erhalten werden (ET-Si-SOD\_calc28). Das Röntgen-Diffraktogramm zeigt die typische Reflexaufspaltung. Neben einer sehr geringen Linienverbreiterung können hinsichtlich der Kristallinität keine weiteren Unterschiede zu den mit Sauerstoff detemplatisierten Proben festgestellt werden. Demzufolge zeigt der Silica-Sodalith bei 1273 K in Anwesenheit von Wasserdampf eine hohe thermische Stabilität, wobei zusätzlich die Entfernung der organischen Gastkomponente möglich ist.

Um während des Abkühlvorgangs den Einschluss von Sauerstoff bzw. Stickstoff in die Sodalith-Käfige zu verhindern, wurde bei der Calcination mit

einem vorgewärmten  $O_2$ -Strom während der kontrollierten Abkühlung ein Vakuum ( $10^{-5}$  mbar) angelegt (siehe Tabelle 3.13, S. 74). Es zeigten sich jedoch weder im Röntgen-Diffraktogramm noch in der thermogravimetrischen Messung Unterschiede zu den Calcinationsproben, die unter  $O_2$ -Atmosphäre abgekühlt wurden.

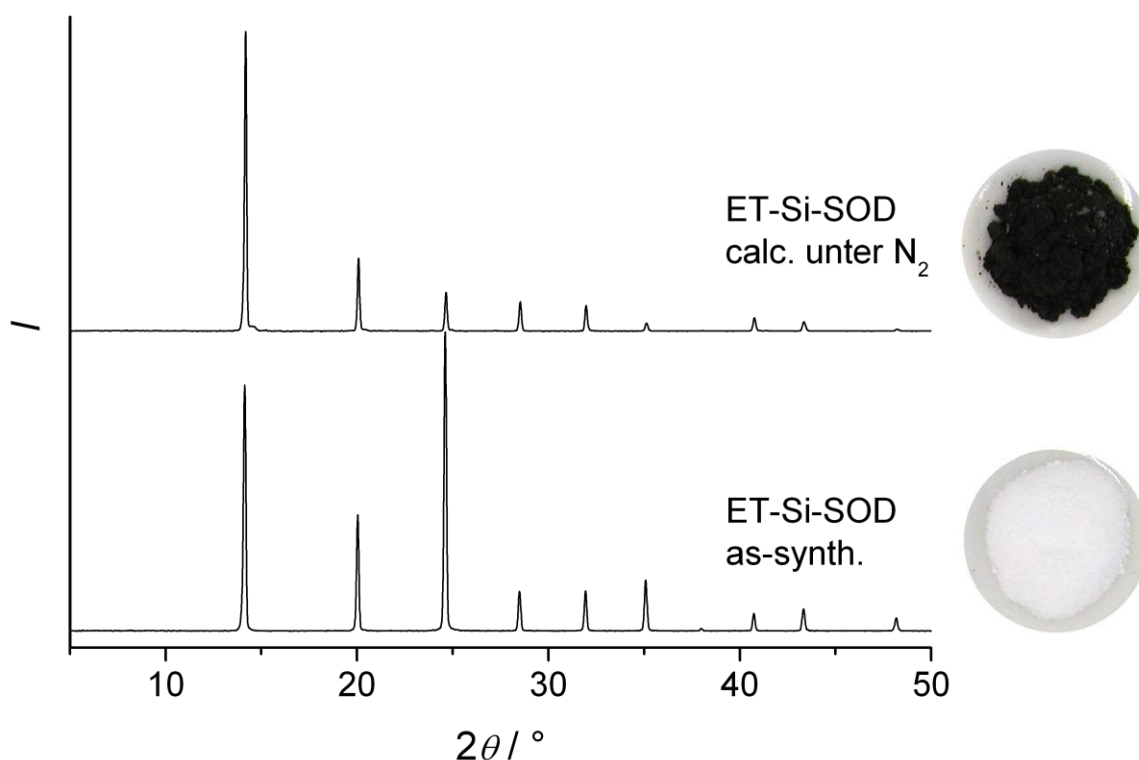


Abbildung 4.76: Röntgen-Diffraktogramme einer ET-Si-SOD-Probe vor und nach der Calcination unter Stickstoff-Atmosphäre. Die Fotos zeigen die Farbunterschiede zwischen der as-synthesized und der calcinierten Probe (rechts).

Die detemplatisierten Proben können durch Wasserstoffadsorption charakterisiert werden. Wasserstoff besitzt einen kinetischen Durchmesser von ungefähr  $2.9 \text{ \AA}$  und ist damit in der Lage, die Sechseringe der Sodalith-Struktur zu durchdringen und in die Käfige hineinzudiffundieren. Bei den für die Messungen ausgewählten Proben handelt es sich um solche, welche durch die unterschiedlichen, hier vorgestellten Methoden calciniert wurden (ET-Si-SOD\_calc05, 10, 24, 28, 37). Zusätzlich wurde eine Hydro-Sodalith-Probe untersucht. Die Wasserstoffisothermen wurden am Leibniz Institut für Katalyse e.V. in Berlin von HERRN DR. NOACK und Mitarbeitern aufgenommen. Der Messvorgang und die dafür verwendete Sorptionswaage wurden

bereits in Kapitel 3.5.4.2 beschrieben. In Tabelle 4.10 sind die Messbereiche und die Resultate der Wasserstoffbeladungen zusammengefasst.

Tabelle 4.10: Wasserstoffadsorption an Sodalith-Materialien: Messbereiche und Resultate. Die fett markierten Werte zeigen die höchste H<sub>2</sub>-Beladung (Druckbereich: 0-1050 mbar).

Probe	T / K	$n_{\text{H}_2}/m_{\text{W}}$ / mmol g <sup>-1</sup>	$m_{\text{H}_2}/m_{\text{W}}$ / %	H <sub>2</sub> / cage
ET-Si-SOD_calc05	77	0	0	-
	195	0	0	-
	273	0	0	-
	373	0.31	0.06	0.11
	573	0.86	0.17	0.30
ET-Si-SOD_calc10	77	0.94	0.19	0.34
	195	0.02	0	-
	273	0	0	-
ET-Si-SOD_calc24	77	0.39	0.08	0.14
	195	0	0	-
	273	0.01	0	-
ET-Si-SOD_calc37	77	0.80	0.16	0.29
	195	0	0	-
	273	0.04	0.01	0.02
ET-Si-SOD_calc28	77	0.57	0.11	0.20
	195	0	0	-
	273	0.04	0.01	0.02
Na-AlSi-SOD_01	77	0.70	0.14	0.28
	195	0.42	0.08	0.17
	273	1.40	0.28	0.59
	<b>373</b>	<b>3.25</b>	<b>0.65</b>	<b>1.37</b>

Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, konnte an Silica-Sodalithen bisher keine nennenswerte H<sub>2</sub>-Beladung beobachtet werden [149]. Die hier erzielten Höchstwerte liegen in der gleichen Größenordnung wie die Literaturwerte. Der Übersichtlichkeit halber sind in Tabelle 4.11 die jeweils erreichten Maximalwerte den Literaturangaben gegenübergestellt.

Tabelle 4.11: Maximale H<sub>2</sub>-Beladung an Sodalithen (Druckbereich 0-1050 mbar)

Probe	T / K	$n_{\text{H}_2}/m_{\text{W}}$ / mmol g <sup>-1</sup>	$m_{\text{H}_2}/m_{\text{W}}$ / %	H <sub>2</sub> / cage	Lit.
ET-Si-SOD_calc05	573	0.86	0.17	0.30	diese Arbeit
ET-Si-SOD_calc10	77	0.94	0.19	0.34	diese Arbeit
ET-Si-SOD_calc24	77	0.39	0.08	0.14	diese Arbeit
ET-Si-SOD_calc37	77	0.80	0.16	0.29	diese Arbeit
ET-Si-SOD_calc28	77	0.57	0.11	0.20	diese Arbeit
Si-SOD <sup>a)</sup>	573	0.75	0.15	0.27	[149]
<b>Na-<i>Al</i>Si-SOD_01</b>	<b>373</b>	<b>3.25</b>	<b>0.65</b>	<b>1.37</b>	<b>diese Arbeit</b>
Na-SOD <sup>a)</sup>	573	1.30	0.26	0.56	[149]

a) bei 100 bar

Auffällig ist, dass nur eine sehr geringe Wasserstoffaufnahme der Silica-Sodalith-Proben stattfindet. Die Beladungen sind so gering, dass maximal ein Drittel aller Sodalith-Käfige ein Wasserstoffmolekül enthält. Die scheinbar vollständig detemplatisierten Proben zeigen einen typischen Verlauf von Typ-I Adsorptionsisothermen bei Temperaturen des flüssigen Stickstoffs (Abbildung 4.77a-d). Dagegen zeigt die Probe ET-Si-SOD\_calc05, die aufgrund der grauen Färbung sehr wahrscheinlich noch einen organischen Restanteil enthält, ein ungewöhnliches Adsorptionsverhalten. Nur mit zunehmender Temperatur findet eine geringe H<sub>2</sub>-Aufnahme statt, während bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (78 K) keine Adsorption beobachtet wird (Abbildung 4.77e). In diesem Fall verläuft die Wasserstoffbeladung durch aktivierte Diffusion bei erhöhter Temperatur (siehe Kapitel 2.3). Diese erhaltenen Werte decken sich mit den Angaben von WEITKAMP et al., die eine ebenso geringe Adsorption an Silica-Sodalith beobachteten. Vermutlich wurde aufgrund der thermischen Behandlung der Silica-Sodalith-Verbindung bei 823 K für nur 16 Stunden ein ebenso unvollständig detemplatisiertes Material erhalten [149].

Die Wasserstoffadsorption am templatfreien Hydro-Sodalith bewegt sich bei 78 K mit einer maximalen Beladung von 0.14 Gew.-% im gleichen Bereich wie bei den Silica-Sodalithen. Bei 373 K führte die H<sub>2</sub>-Sorption allerdings zu einer Beladung von 0.65 Gew.-% (Abbildung 4.77f). Das entspricht einer Besetzung von mehr als einem Wasserstoffmolekül pro Sodalith-Käfig. Nach bisherigen Kenntnissen konnte eine solch hohe Beladung an Sodalith noch nicht beobachtet werden. Auch hier handelt es sich um aktivierte Diffusion. Eine Wasserbeladung von 8 Gew.-% zeigt die starke Hydrophilie dieser Probe.



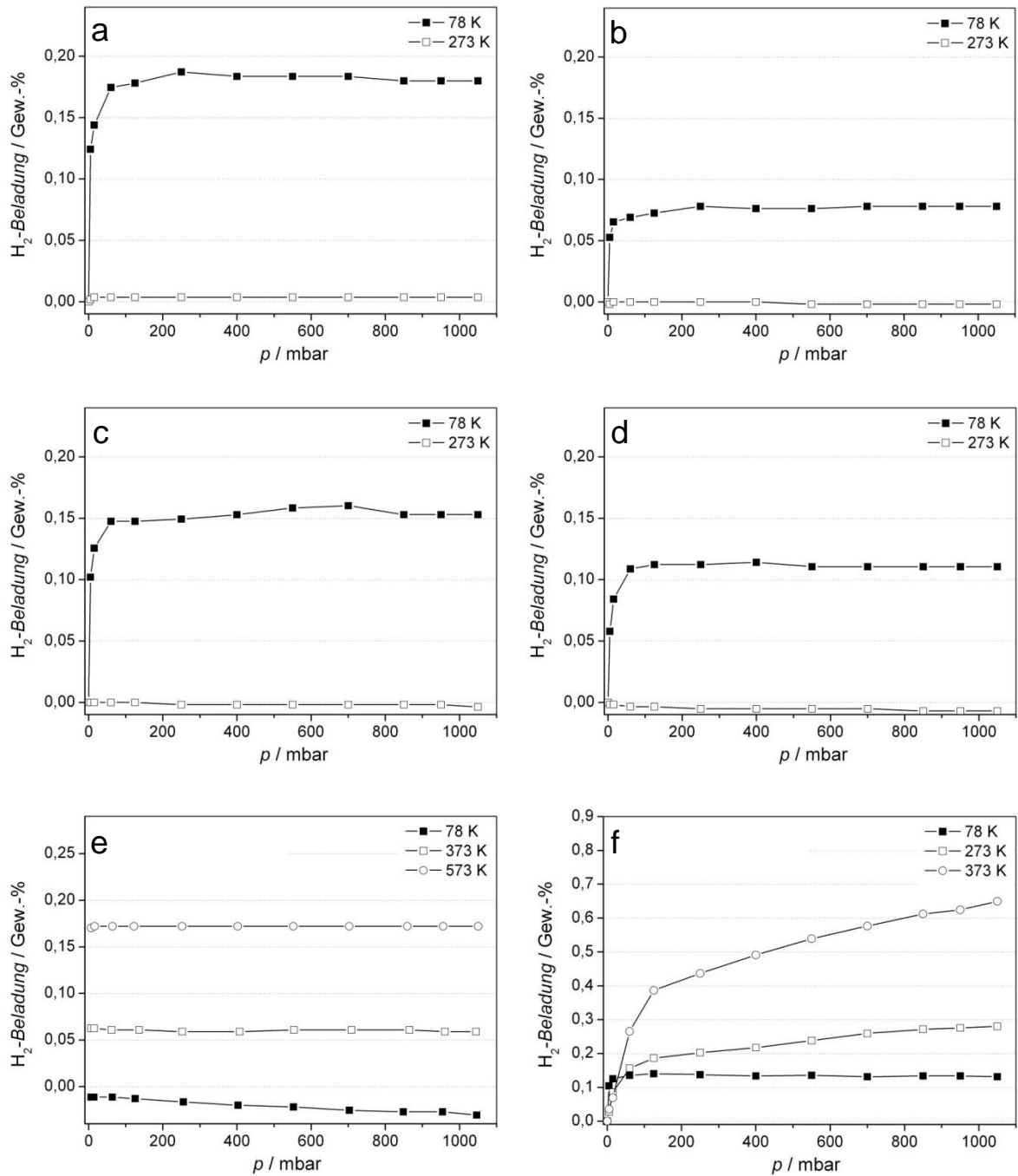


Abbildung 4.77: Wasserstoff-Isothermen von Sodalithen: a) ET-Si-SOD\_calc10, b) ET-Si-SOD\_calc24, c) ET-Si-SOD\_calc37, d) ET-Si-SOD\_calc28, e) ET-Si-SOD\_calc05, f) Na-AlSi-SOD\_01.

Obwohl die Wasserstoffadsorption an den Silica-Sodalithen nur sehr gering ausfällt, konnte doch gezeigt werden, dass Wasserstoff in die Poren eindringen bzw. die SOD-Struktur durchdringen kann. Als Speichermaterial sind die detemplatisierten Silica-Sodalithe sicherlich ungeeignet. In Form poröser dünner Filme könnten sie jedoch für eine Anwendung als H<sub>2</sub>-selektive Membranen in Betracht gezogen werden.

#### 4.4.2 Detemplatisierung von nanokristallinem TMA-Sodalith

Das Tetramethylammonium-Kation wurde als strukturdirigierendes Agens zur Synthese der Sodalith-Nanokristalle eingesetzt. Mit den in Kapitel 3.3.3 vorgestellten Calcinationstechniken wurde versucht, das nanokristalline Material zu detemplatisieren. Aufgrund der geringen Partikelgröße von unter 100 nm ergeben sich bezüglich der Länge der Diffusionspfade erhebliche Vorteile gegenüber den Silica-Sodalithen. Die Detemplatisierung sollte folglich sehr viel schneller ablaufen. In Tabelle 4.12 sind die Parameter der durchgeführten Calcinationsexperimente zusammengetragen.

Tabelle 4.12: Calcination von TMA-AlSi-SOD-Nanokristallen. Vergleich der angewandten Detemplatisierungstechniken und Variation der Calcinationsdauer.

Nr.	Methode	Atm.	$T / K$	$t$	Farbe	XRD
01	Muffelofen	Luft	723	48 h	gelb	amorph
02	Gasstrom	Luft	723	48 h	gelb	amorph
03	vorgewärmter Gasstrom	O <sub>2</sub>	723	48 h	gelb	amorph
04	Gasstrom	Luft	703	7 d	orange	SOD
05	Gasstrom	Luft	703	14 d	gelb	SOD
09	Gasstrom	Luft	703	42 d	schwach gelb	SOD
11	Gasstrom	H <sub>2</sub> O/Ar	1023	48 h	schwarz	SOD

Bei 723 K konnte nach 48 Stunden mit den drei unterschiedlichen Calcinationstechniken jeweils nur ein amorphes Produkt beobachtet werden. Mit einem etwas aufwändigeren Temperatur-Zeit-Programm (Tabelle 3.14b, S.75) blieb unter einem kontinuierlichen Luftstrom bei 703 K immerhin die Sodalith-Phase erhalten. Wie die Röntgen-Diffraktogramme der TMA-AlSi-SOD-Probe nach 7, 14 und 42 Tagen in Abbildung 4.78 zeigen, nimmt die Kristallinität der Verbindung allerdings mit steigender Calcinationsdauer ab.

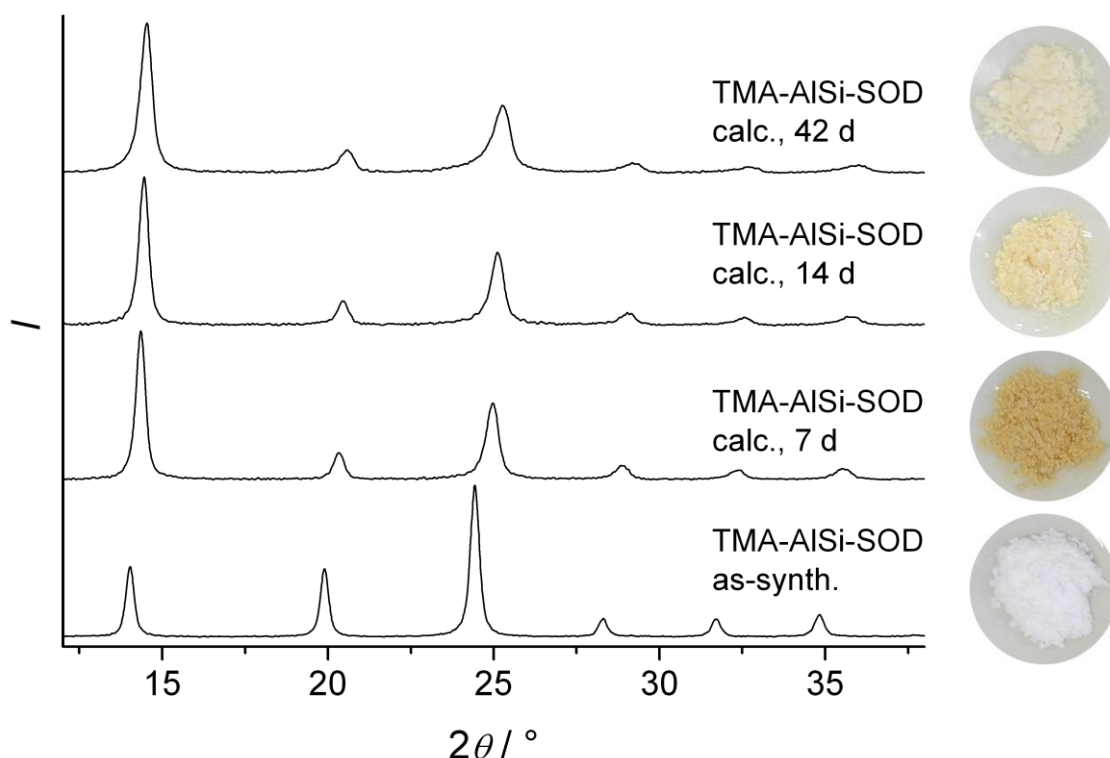


Abbildung 4.78: Röntgen-Diffraktogramme von TMA-AlSi-SOD-Proben vor und nach der Calcination bei 703 K. Die Fotos zeigen die verschiedenen Calcinationsprodukte.

Es lässt sich allerdings auch erkennen, dass sich die Intensitätsverhältnisse der Reflexe nach der Calcination verändert haben. Vermutlich konnte durch die Zersetzung des Tetramethylammonium-Kations ein Teil der organischen Substanz aus den Hohlräumen der Sodalith-Struktur entfernt werden. Da es sich aber um ein geladenes Strukturgerüst handelt, welches nur durch das kationische SDA (bzw. im Fall eines Ionenaustauschs durch Protonen) stabilisiert wird, ist eine vollständige Entfernung der Gastsubstanz ohne den Zusammenbruch der Sodalith-Struktur undenkbar.

Eine interessante Beobachtung konnte bei der Calcination mit Wasserdampf und Argon als Trägergas gemacht werden. Selbst bei einer thermischen Behandlung von über 1273 K blieb die SOD-Struktur erhalten. Das isolierte Produkt war, vermutlich durch eine Pyrolysereaktion vollständig schwarz gefärbt und ließ sich sogar zu großen Anteilen in Wasser redispergieren. Auf diese Weise wurde ein schwarzes kolloidales Sol erhalten.

#### 4.4.3 Detemplatisierung von Silica-Sodalith-Filmen

Damit die erhaltenen Silica-Sodalith-Filme zu Separationszwecken eingesetzt werden können, muss das strukturdirigierende Agens Ethylamin aus den  $\beta$ -Käfigen entfernt werden. Die Calcinationsexperimente an sehr fein zermahlenen Pulvermaterialien haben mit unterschiedlichen Methoden zu detemplatisierten Silica-Sodalithen geführt. Mit den gesammelten Erfahrungen wurde nun versucht, die organische Gastsubstanz aus den Ethylamin-Silica-Sodalith-Filmen zu entfernen. Da durch die thermische Behandlung des Bulkmaterials unter einem vorgewärmten Sauerstoffstrom die besten Ergebnisse erzielt werden konnten, wurden die Sodalith-Filme auf die gleiche Weise calciniert. In Abbildung 4.79 sind die Röntgen-Diffraktogramme eines ET-Si-SOD-Films vor und nach der Calcination für 48 Stunden bei 1273 K dargestellt.

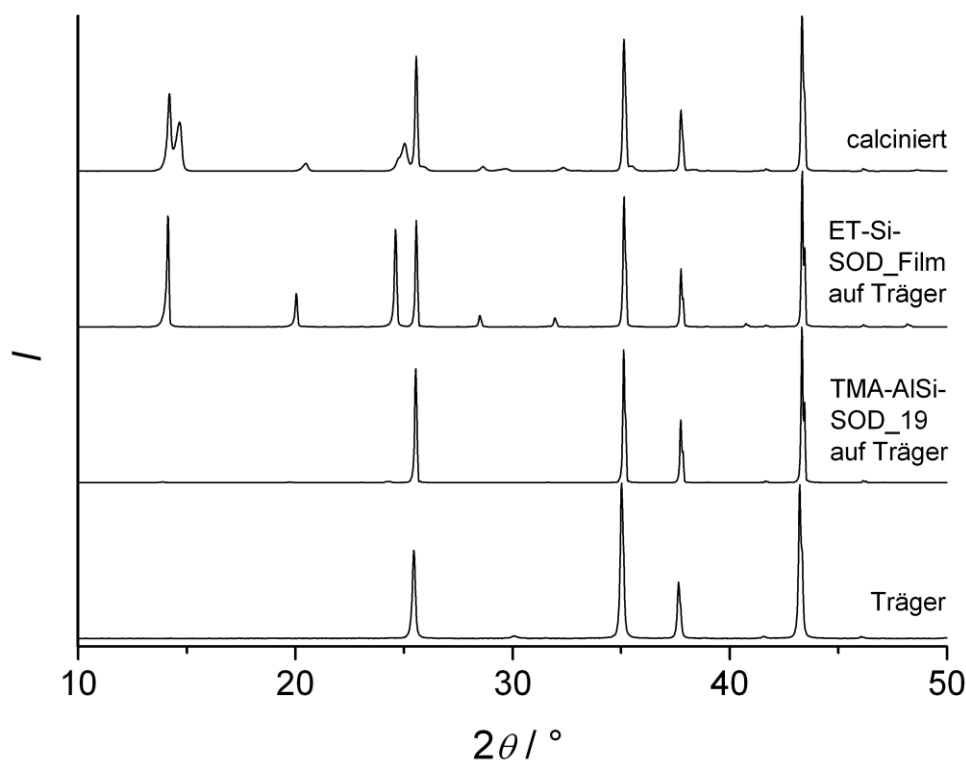


Abbildung 4.79: Vergleich der Röntgen-Diffraktogramme eines ET-Si-SOD-Films vor und nach der Calcination für 48 Stunden bei 1273 K.

Wie schon bei den Pulvermaterialien kann auch bei den Silica-Sodalith-Filmen eine Reflexaufspaltung im Diffraktogramm beobachtet werden. Der Großteil der organischen Komponente wurde dementsprechend aus den Hohlräumen

der Sodalith-Struktur entfernt. Allerdings zeigten die Proben bereits nach der Entnahme aus dem Ofen an der Oberfläche abgeplatzt Material. Abbildung 4.80 zeigt die REM-Aufnahmen der Probe.

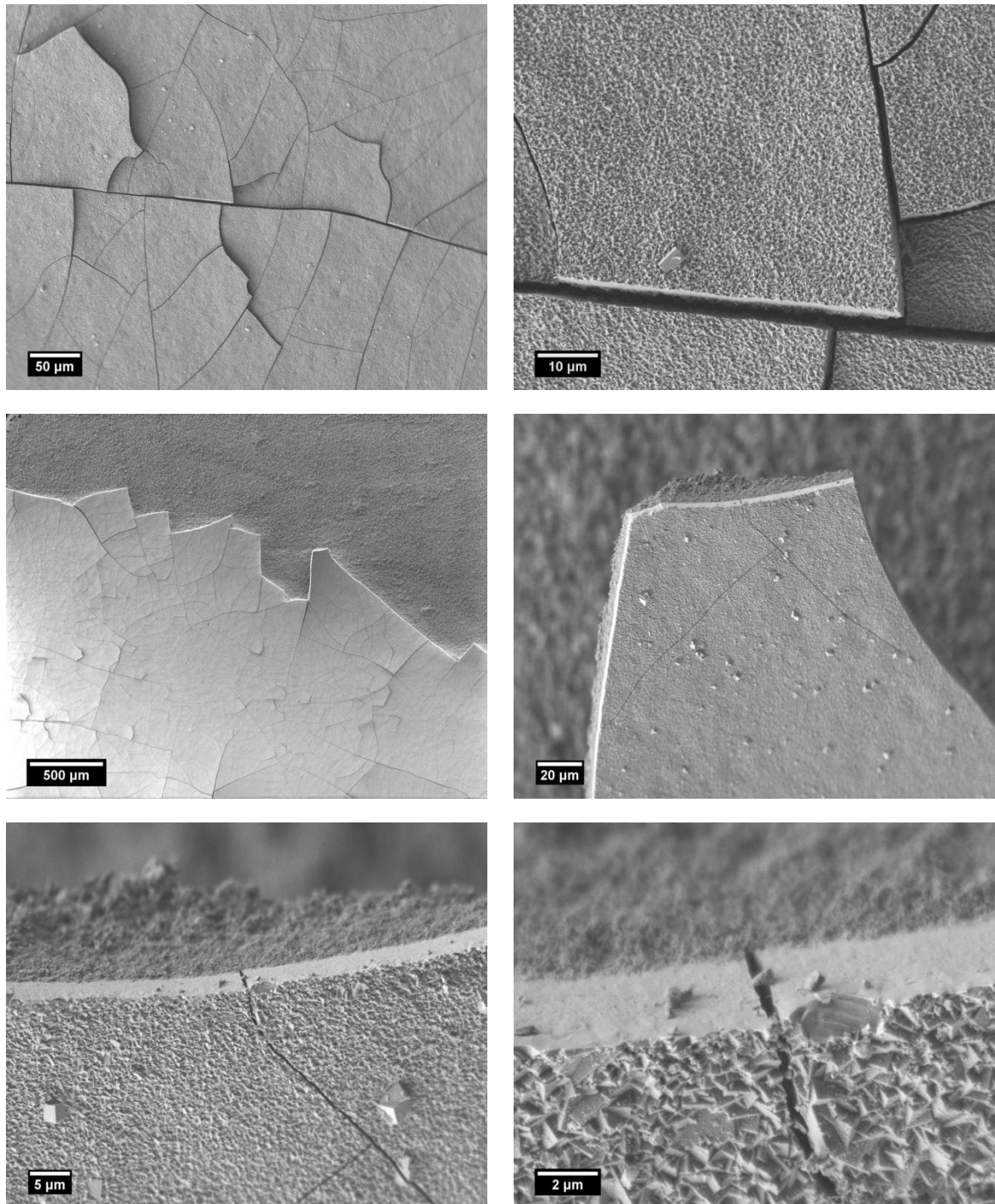


Abbildung 4.80: REM-Aufnahmen eines ET-Si-SOD-Films nach der Calcination für 48 Stunden bei 1273 K.

Neben einigen großflächigen Bereichen, in denen der gesamte Sodalith-Film fehlt, zeigen sich viele  $\mu\text{m}$ -breite Risse. Anscheinend kommt es während der thermischen Beanspruchung zu erheblichen Spannungen, die auf die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Silica-Sodaliths und des  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägermaterials zurückzuführen sind. Eine Verringerung der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten führte bislang ebenso wenig zum Erfolg wie eine Temperaturerniedrigung von 1273 K auf 1023 K bzw. 873 K bei gleichzeitiger Erhöhung der Calcinationsdauer. Aufgrund vergleichbarer Rissbildungen bei der Calcination von Zeolith-Membranen mit MFI-Struktur bei 723-823 K wurden für dieses System die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Zeolith- und Trägermaterialien eingehend untersucht [244-246]. Durch eine Verringerung der Calcinationstemperatur auf 673 K und mit einer Aufheizrate von  $0.3 \leq \text{K min}^{-1}$  konnte die Membranschicht die zwölfstündige thermische Behandlung schließlich bei gleichzeitig vollständiger Detemplatisierung unbeschadet überstehen [246]. Aufgrund der engporigen Clathrasil-Struktur der Silica-Sodalith-Filme ist die Detemplatisierung jedoch sehr viel komplizierter und erfordert eine weitaus umfangreichere Optimierung. Es gibt Überlegungen, zwischen die Sodalith- und Trägerschicht eine weitere Lage eines porösen Materials oder aus Nanopartikeln mit intermediären thermischem Ausdehnungskoeffizienten einzufügen. Auch eine Nachbehandlung der defektreichen Filme ist vorstellbar. Um die Risse zu verschließen, dürfen die Abstände zwischen den Bruchstellen jedoch nicht zu groß sein. Weitere Überlegungen, eine geschlossene Sodalith-Schicht zu erhalten, beschäftigen sich mit alternativen Möglichkeiten zur Entfernung der organischen Gastkomponente (Ozon,  $\text{H}_2\text{O/O}_2$ ,  $\text{O}_2$ -Plasma, etc.).

#### 4.5 Hierarchische Strukturen durch Aufbringen von Zeolith-Nanokristallen auf laserstrukturierte Template

Die Erzeugung der zeolithbasierten mikro-/makroporösen Materialien erfolgte in enger Zusammenarbeit mit Herrn Falk Heinroth durch das in Abbildung 4.81 schematisch dargestellte Verfahren. Auf die Herstellung makrostrukturierter Polymere wurde bereits in Kapitel 3.4 eingegangen. Um die Woodpile-Struktur mit zeolithartigen Materialien abformen zu können, muss die Größe der Zeolithkristalle im nanoskaligen Bereich liegen.

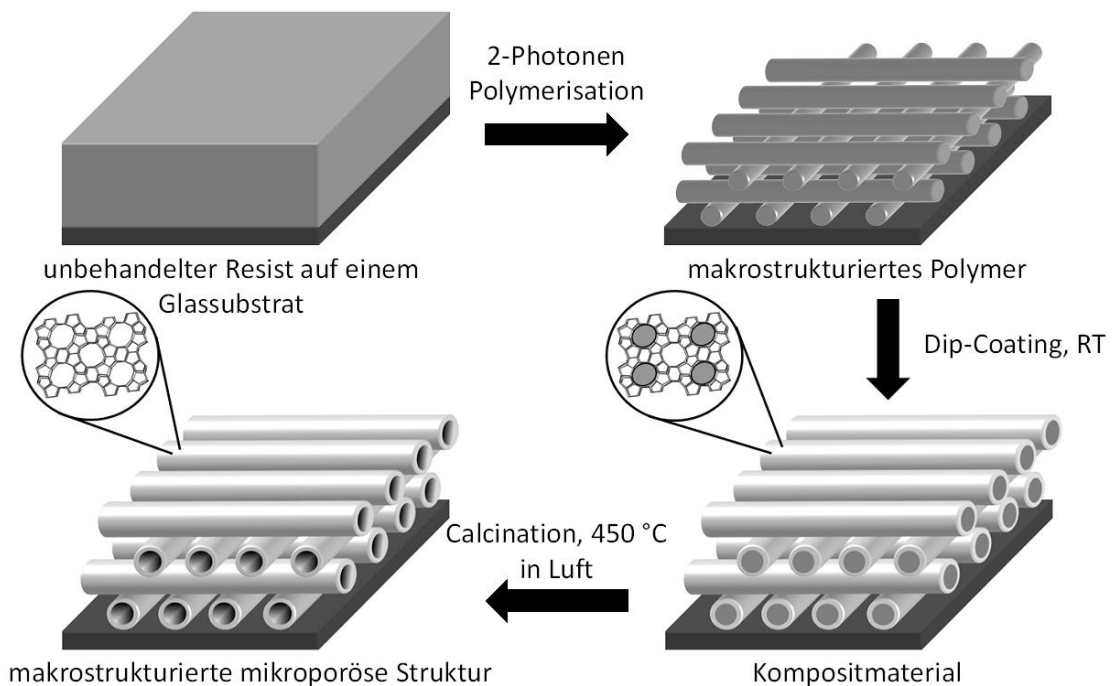


Abbildung 4.81: Präparationsschema zur Erzeugung hierarchischer Porenstrukturen durch makrostrukturierte Template [210].

Als Templat für die Makroporen kamen laserstrukturierte Polymere aus SU-8 zum Einsatz. Diese wurden von Herrn Falk Heinroth im Rahmen seiner Doktorarbeit in Zusammenarbeit mit Herrn Carsten Reinhardt und Herrn Sven Passinger aus dem Arbeitskreis von Prof. Chichkov vom Laser Zentrum Hannover (LZH) hergestellt (Schritt 1 in Abbildung 4.81). Zunächst erfolgte die Beschichtung der strukturierten SU-8-Polymere mit den in Kapitel 3.3.2.1 hergestellten MFI- (Syntheseansatz TPA-Si-SOD\_04, nach 120 Stunden) bzw. SOD-Nanopartikeln (Syntheseansatz TMA-AlSi-SOD\_19). Aufgrund der ladungsfreien Struktur kann von dem Polymer weder das Zeta-Potential

bestimmt, noch eine Anhaftung der Partikel durch elektrostatische Adhäsion erwartet werden. Versuche, die Partikel aus stabilen kolloidalen Suspensionen abzuscheiden, erbrachten nicht den gewünschten Erfolg. Bei pH-Werten im stark sauren und stark basischen Bereich werden die zeolithischen Nanopartikel in der Dispersion stabilisiert und die repulsiven Wechselwirkungen dominieren gegenüber den schwachen VAN DER WAALS-Kräften (siehe Kap. 4.1.4). Die Abscheidung auf dem Polymer wird dadurch weitgehend unterbunden. In Abbildung 4.82 sind die pH-abhängigen Zeta-Potentiale der MFI- und SOD-Nanokristalle in Methanol als Dispergiermittel dargestellt.

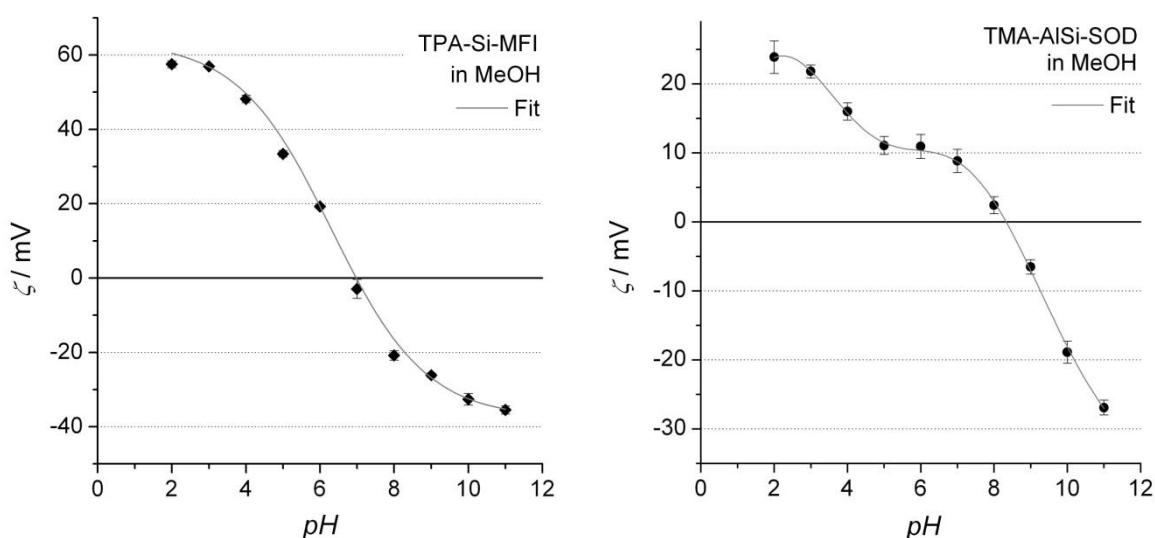


Abbildung 4.82: Zeta-Potentiale von TPA-Si-MFI (links) und TMA-AlSi-SOD (rechts) in Methanol als Dispergiermittel.

Die Nanopartikel wurden in Methanol dispergiert, da bei Beschichtungsversuchen im wässrigen Medium keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden konnten. Durch die Einstellung des pH-Wertes im Bereich des isoelektrischen Punktes kann diese stabilisierende Wirkung vermindert werden. Nachteilhaft sind allerdings die verstärkt auftretenden, attraktiven Wechselwirkungen der Nanopartikel untereinander. Die dabei entstehenden Agglomerate können rasch sedimentieren bzw. sich in großen Gebilden auf dem Substrat abscheiden und dadurch eine gleichmäßige Beschichtung der Mikro-Makro-Porensysteme verhindern. Durch eine geeignete Einstellung des pH-Wertes kann die Agglomeration der Zeolith-Nanokristalle in Grenzen gesteuert werden. Das Zeta-Potential muss dabei so angepasst werden, dass



die attraktiven VAN DER WAALS-Kräfte nur leicht dominieren. Auf diese Weise können die Nanopartikel mit dem strukturierten SU-8-Polymer wechselwirken und an der Oberfläche agglomerieren. Für die Abscheidung der TPA-Si-MFI-Nanokristalle an dem Polymer wurde empirisch ein pH-Wert von 6 ermittelt. In Abbildung 4.83 sind REM-Aufnahmen einer mit MFI-Nanokristallen beschichteten SU-8-Woodpile-Struktur gezeigt.

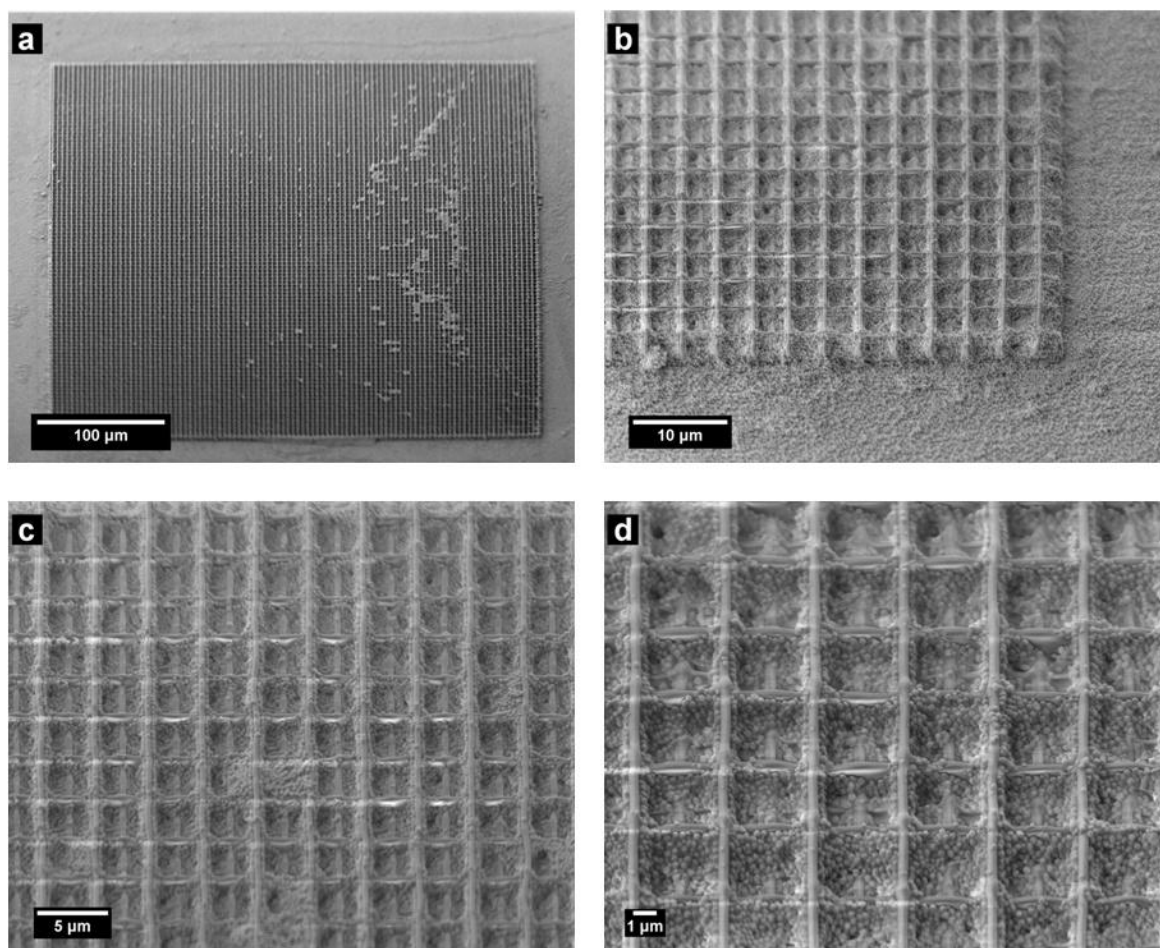


Abbildung 4.83: REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur nach der Abscheidung von Silicalit-1-Nanopartikeln.

In den Übersichtsaufnahmen (Abbildung 4.83a und b) ist zu erkennen, dass nicht nur auf dem Polymer, sondern auch auf dem Glassubstrat eine dicke Schicht der Silicalit-1-Nanopartikel abgeschieden wurde. Dass allerdings nicht einfach nur die Hohlräume der Woodpile-Struktur aufgefüllt worden sind, sondern die Nanopartikel direkt an dem Polymer anhaften bzw. aggregieren, wird in den Vergrößerungen (Abbildung 4.83c und d) deutlich. Das Röntgen-Diffraktogramm der Probe in Abbildung 4.84a zeigt drei Reflexe, die der Silicalit-1-Struktur zugeordnet werden konnten. Da die Probe in Reflexion

gemessen wurde, konnte nur die komplette Oberfläche des Glassubstrates untersucht werden. Hierdurch erklärt sich auch die breite, für amorphe Materialien typische Beugungserscheinung zwischen  $20$  und  $40^\circ 2\theta$ . Im Vergleich zum Röntgen-Diffraktogramm des Bulkmaterials (Abbildung 4.85a) treten dadurch nur die drei intensivsten Reflexe (101), (200) und (501) in Erscheinung. Im Gegensatz zum pulverförmigen Material weisen die (101)- und (200)-Reflexe der Probe ein umgekehrtes Intensitätsverhältnis auf. Diese Intensitätsverschiebung ist in deutlicherer Ausprägung für makrokristallinen Silicalit-1 bekannt und kann durch eine Vorzugsorientierung in *b*-Richtung bei der Abscheidung der Kristallite an einer Oberfläche erklärt werden [243]. Die geringere Umkehr der Intensitätsverhältnisse bei der hier vorliegenden Probe kann somit auf eine Ausrichtung der Mehrzahl der vom Röntgenstrahl erfassten Kristallite auf der Oberfläche des Glassubstrats zurückgeführt werden. Um das formgebende makrostrukturierte Polymer und das SDA aus den Mikroporen zu entfernen wurde die Probe bei  $773\text{ K}$  calciniert. In Abbildung 4.84b ist das Röntgen-Diffraktogramm der calcinierten Probe dargestellt. Gegenüber der thermisch unbehandelten Probe kommt es zu einer Intensitätserhöhung der Reflexe im vorderen  $2\theta$ -Bereich. Der Grund dafür ist die Reduzierung der Elektronendichte in den Mikroporen der MFI-Struktur. Zur Verdeutlichung dieser Intensitätsänderungen ist das Röntgen-Diffraktogramm einer calcinierten Pulverprobe in Abbildung 4.85b im Vergleich zur as-synthesized Form (Abbildung 4.85a) dargestellt.

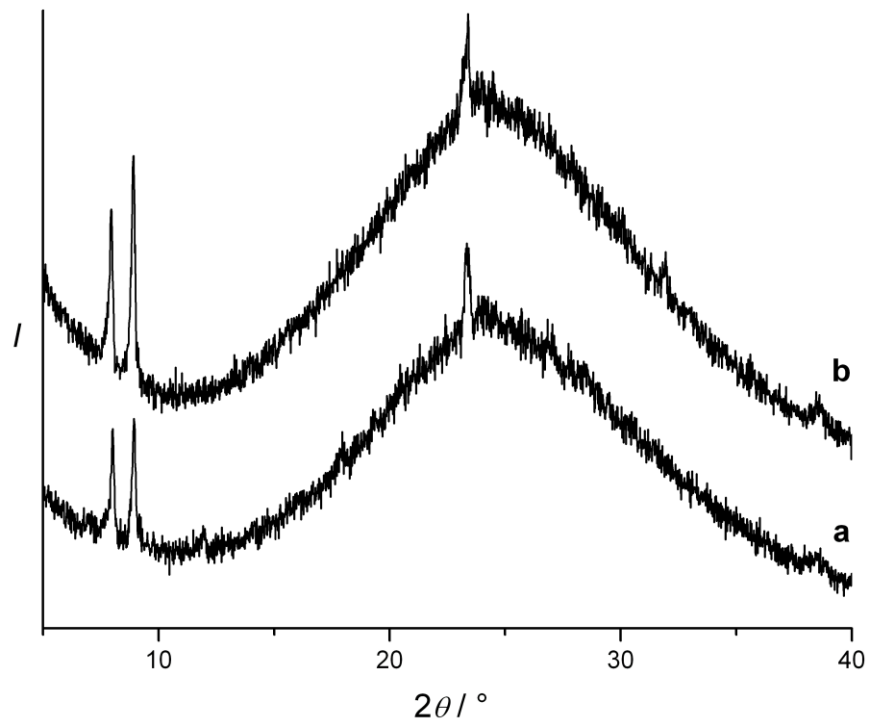


Abbildung 4.84: Röntgen-Diffraktogramme der Silicalit-1-Nanopartikel auf dem Glassubstrat a) vor und b) nach der Calcination.

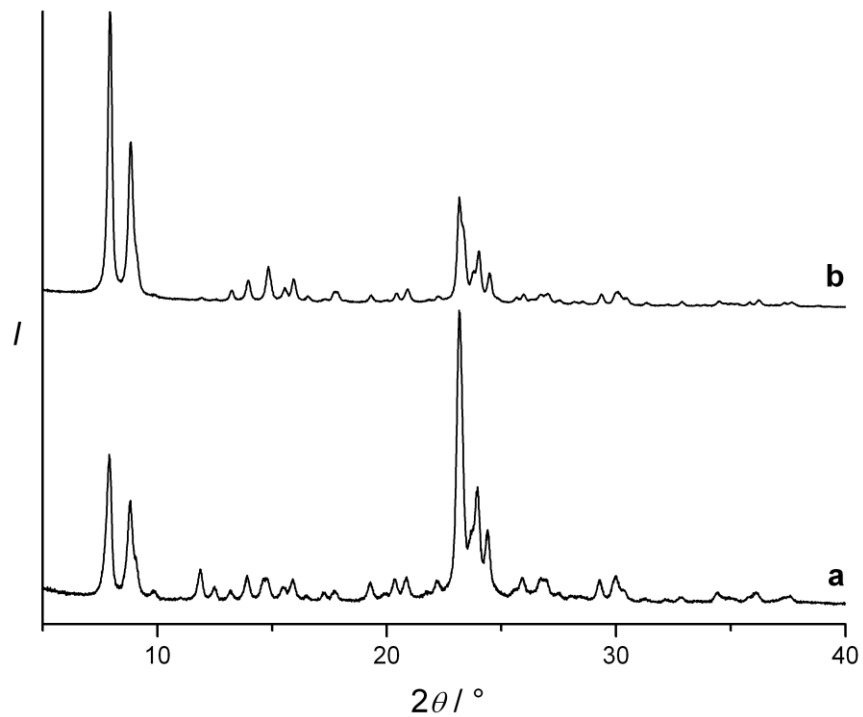


Abbildung 4.85: Röntgen-Diffraktogramme der Silicalit-1-Nanopartikel als Pulver a) vor und b) nach der Calcination.

Neben der Entfernung der organischen Templat- und Gastsubstanzen erfolgte eine Stabilisierung der dreidimensionalen Gerüststruktur durch das Verwachsen der Silicalit-1-Nanokristalle. In Abbildung 4.86 sind REM-Aufnahmen der calcinierten Woodpile-Struktur gezeigt.

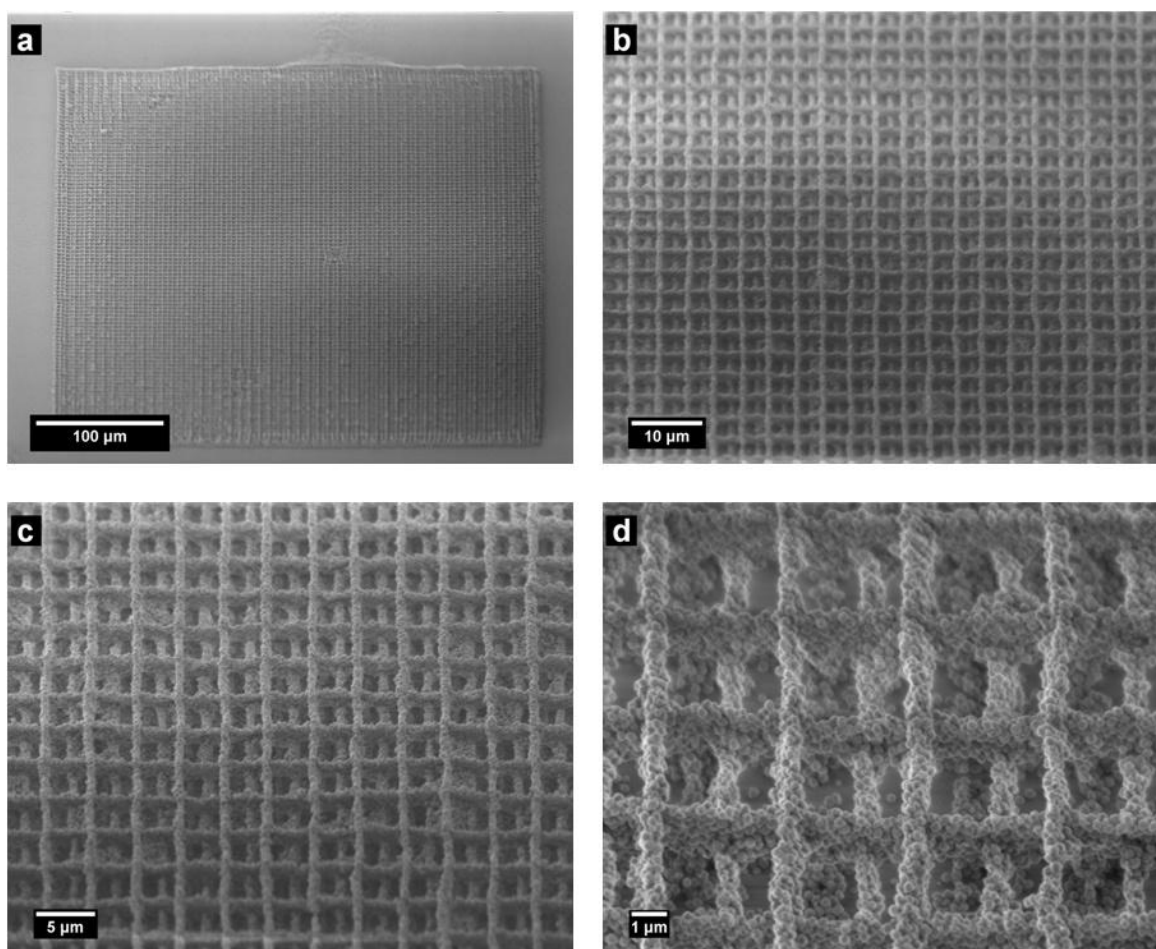


Abbildung 4.86: REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur aus Silicalit-1-Nanopartikeln nach der Calcination.

In den Übersichtsaufnahmen (Abbildung 4.86a und b) lässt sich deutlich erkennen, dass die gesamte Makrostrukturierung erhalten geblieben ist. Die Woodpile-Struktur konnte von den MFI-Nanokristallen ohne Anzeichen auftretender Defekte abgeformt werden. Die einzelnen Stäbe des ursprünglichen makrostrukturierten SU-8-Polymers wurden nach dem Beschichtungsvorgang und der anschließenden Detemplatisierung durch eng miteinander verwachsene zeolithische Nanopartikel ersetzt (Abbildung 4.86c und d). Zusätzlich müssten die einzelnen Stäbe nach der Entfernung des Polymers innen hohl sein. Durch die Erzeugung freier Mikro- und Makroporen handelt es sich bei der vorliegenden Verbindung um ein hierarchisches Porensystem.

Aufgrund der erfolgreichen Abformung des makrostrukturierten SU-8-Polymers durch Silicalit-1-Nanokristalle wurde versucht, die Methode auch auf andere Systeme zu übertragen. Daher erfolgte die gleiche Prozedur mit TMA-Sodalith-Nanokristallen

Da die TMA-Sodalith-Nanopartikel in Methanol einen ähnlichen Zeta-Potential-Verlauf zeigen wie Silicalit-1 (siehe Abbildung 4.82), wurde zur Abscheidung des nanokristallinen Sodaliths an der Oberfläche des strukturierten Polymers ebenfalls ein pH-Wert von 6 gewählt. Das Röntgen-Diffraktogramm der erhaltenen Probe vor der thermischen Behandlung ist im Vergleich zum Pulvermaterial in Abbildung 4.87 dargestellt.

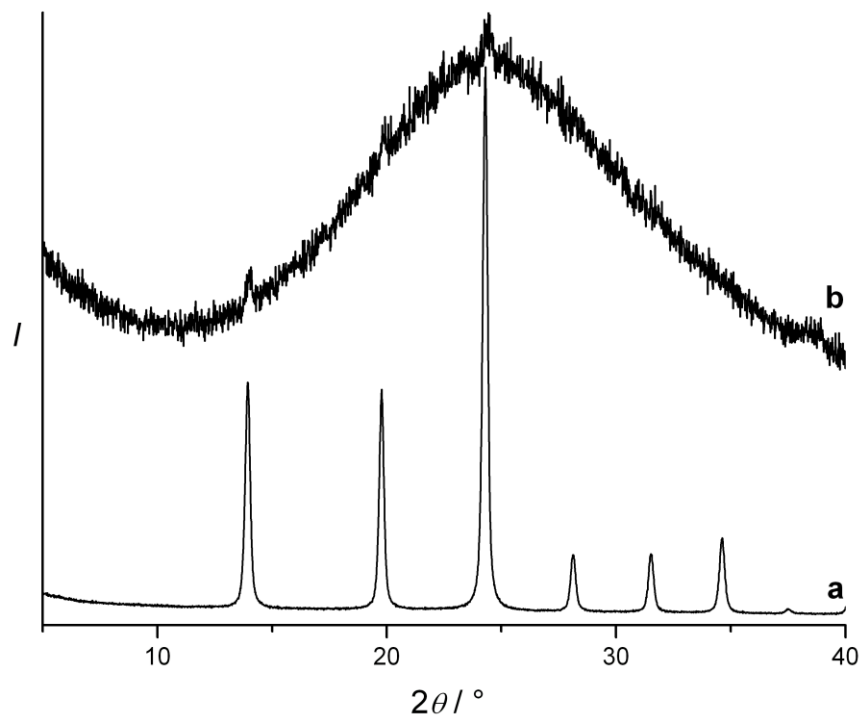


Abbildung 4.87: Röntgen-Diffraktogramme der Sodalith-Nanopartikel a) als Pulver und b) auf dem Glassubstrat.

Neben dem breiten Reflex des amorphen Probenuntergrunds treten im Diffraktogramm die drei intensivsten Reflexe der Sodalith-Struktur auf. Die geringen Intensitäten der Reflexe lassen auf eine nur geringe Abscheidung von Sodalith-Nanopartikeln an der Substratoberfläche schließen. In Abbildung 4.88 sind REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur nach der Beschichtung mit Sodalith-Nanopartikeln und der thermischen Behandlung zur Entfernung des Polymers gezeigt.

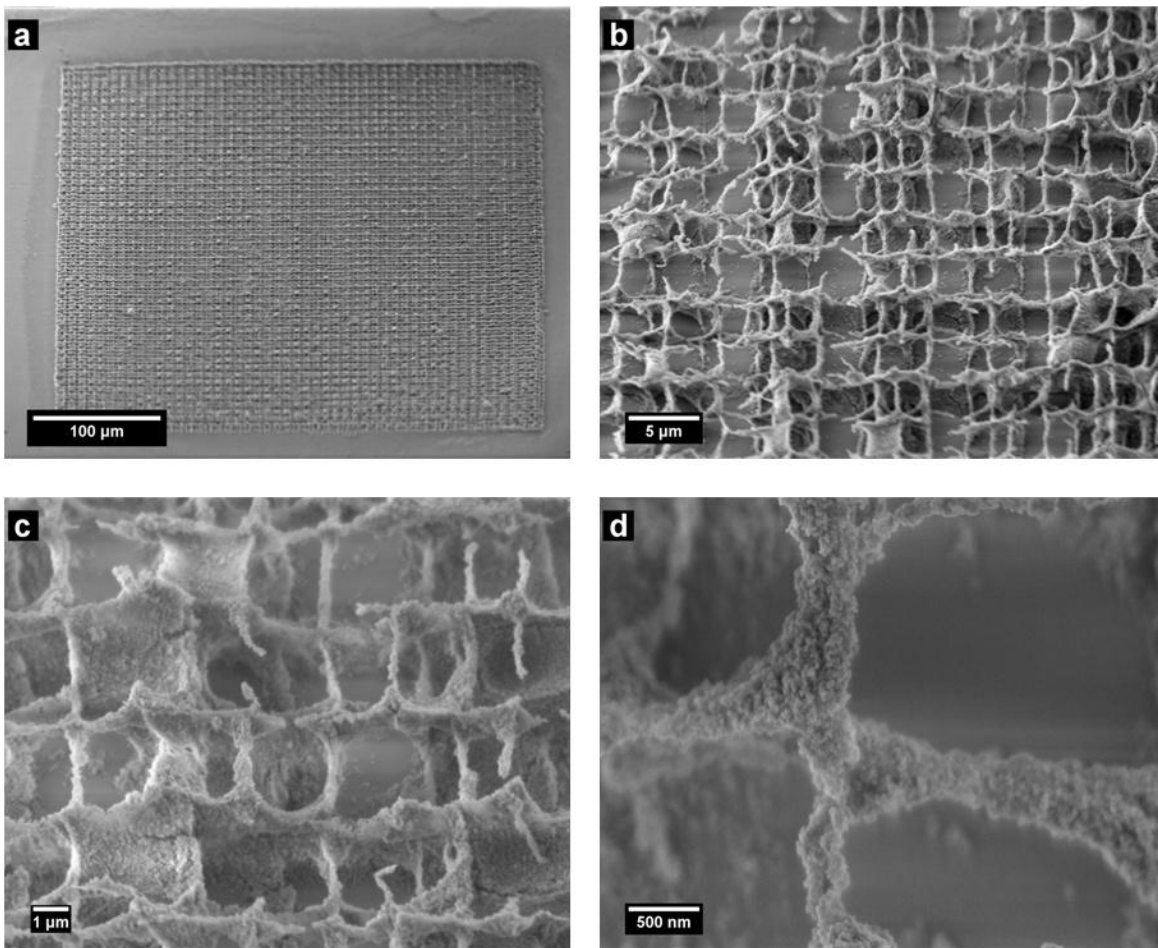


Abbildung 4.88: Woodpile-Struktur aus Sodalith-Nanopartikeln nach der Calcination.

In den Übersichtsaufnahmen ist zu erkennen, dass die ursprüngliche Struktur großflächig erhalten geblieben ist (Abbildung 4.88a und b). Allerdings kann in den Vergrößerungen das Auftreten zahlreicher Defekte beobachtet werden (Abbildung 4.88b und c). Die hohe Perfektion der abgeformten Woodpile-Struktur, wie sie mit Silicalit-1-Nanokristallen realisiert werden konnte, wurde bei der TMA- $\text{AlSi-SOD}$ -Probe nicht erreicht. Als Ursache könnte die sehr viel geringere Teilchengröße (Faktor 10) in Betracht kommen (Abbildung 4.88d). Die höhere Konzentration an Korngrenzen in den Agglomeraten der kleinen Kristallite hat möglicherweise einen negativen Einfluss auf die Strukturqualität. Neben der hohen Anzahl auftretender Defekte zeigen die Vergrößerungen jedoch auch, wie filigran die einzelnen Stäbe der bestehenden Gitterstruktur aufgebaut sind (Abbildung 4.88b-d). Einige der Gerüststäbchen werden nur durch wenige Nanokristalle zusammengehalten. Von einem hierarchischen Porensystem kann bei dieser Verbindung jedoch nicht gesprochen werden, da unter den verwendeten Calcinationsbedingungen nur

das SU-8-Polymer, nicht jedoch das Tetramethylammonium-Kation, welches als SDA in die Sodalith-Käfige eingebaut wurde, entfernt werden konnte (siehe Kap. 4.4.2).

Es bleibt festzuhalten, dass die Abformung dreidimensionaler Porenstrukturen durch Silicalit-1- und Sodalith-Nanokristalle mit der angewandten Methode möglich ist. Von einem hierarchischen Porensystem kann allerdings nur im Fall der mikro-/makroporösen MFI-Struktur ausgegangen werden.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Strategie zur Herstellung von gleichmäßig dünnen und vollständig dichten, trägergestützten Silica-Sodalith-Filmen entwickelt. Die Präparation solcher Filme erfolgte durch die für Zeolith-Membranen bekannte und etablierte zweistufige Kristallisationstechnik, in welcher der Keimbildungsschritt vom Kristallwachstum abgekoppelt wird, um die Orientierung der Kristalle und das Filmwachstum besser steuern zu können. Eine Voraussetzung zur Durchführbarkeit dieser Technik ist die Verfügbarkeit von Nanopartikeln, die in einem zweiten Kristallisationsschritt als Keime eingesetzt werden. Da die Synthese der Sodalith-Nanopartikel in reiner  $\text{SiO}_2$ -Form nicht möglich war, bestand der Hauptschwerpunkt des Vorhabens in der Herstellung aluminiumhaltiger SOD-Nanokristalle und deren Einsatz als Impfkristalle zur Erzeugung von Silica-Sodalith-Filmen.

Da im Fall des Ethylamin-Silica-Sodaliths keine einheitliche nanokristalline Phase erzeugt werden konnte, erfolgten weitere Versuche zur Darstellung von Sodalith-Nanopartikeln mit dem Tetramethylammonium-Kation ( $\text{TMA}^+$ ) als strukturdirigierendes Agens. Die Synthese unter hydrothermalen Bedingungen führte zu nicht-aggregierten Sodalith-Nanokristallen mit Teilchengrößen im Bereich von 20-50 nm (FE-REM) und einer schmalen Teilchengrößenverteilung [238]. Durch Variation der Kristallisationsdauer bei gleichbleibender Zusammensetzung und Temperatur konnte Einfluss auf die durchschnittliche Teilchengröße genommen werden. Dabei konnte beobachtet werden, dass mit kürzerer Reaktionszeit eine abnehmende durchschnittliche Teilchengröße resultiert. Weiterhin wurde eine Abhängigkeit vom Wassergehalt festgestellt. Die Verdünnung der Reaktionsmischung bei sonst gleichbleibenden Parametern zeigte wiederum eine Verringerung der Partikelgröße. Eine Temperaturniedrigung schließlich führte nicht zu kleineren Partikeln, sondern unter anderem zum Aufkommen von Konkurrenzreaktionen, was sich in Produktgemischen von TMA-Sodalith mit TMA-Gismondin (GIS) und TMA-Nu1 (RUT) zeigte. Der Austausch von Aluminium durch Gallium in der Synthese von nanokristallinem TMA-Sodalith führte zur Ausbildung von größeren Kristallen in erheblich kürzerer Zeit [238]. Bei all diesen Variationen war jedoch eine gezielte Einstellung der Partikelabmessungen unter hydrothermalen Bedingungen stark erschwert, zumal bei exakter Einhaltung der Syntheseparameter der Zeitpunkt der einsetzenden Kristallisation über einen gewissen Zeitraum variieren kann.

Ein Vergleich der konventionellen Hydrothermalsynthese im Ofen mit der Mikrowellen-assistierten Methode (MAHS) zeigte bei der Synthese von MFI-



Nanopartikeln das hohe Potential dieses Verfahrens zur Teilchengrößenverringerung. So wurden im Ofen nach 24 Stunden Silicalit-1-Nanokristalle mit Teilchengrößen von unter 50 nm generiert, während durch die MAHS-Technik nach nur 110 Minuten Partikel mit Abmessungen von weit über 100 nm erhalten werden konnten. Die Anwendung der Mikrowellen-assistierten Hydrothermalsynthese auf das TMA-Sodalith-System zeigte nicht dieselbe Wirkung wie bei den MFI-Materialien. Zum einen befand sich die Kristallisationszeit in einem zur konventionellen Methode vergleichbaren Rahmen, aber es war sehr viel schwieriger, phasenreine Produkte zu erhalten. Es ist gelungen, die TMA-Sodalith-Synthese von den hydrothermalen auf mildere Reaktionsbedingungen zu übertragen. Auf diese Weise konnte das Kristallwachstum visuell verfolgt und untersucht werden. Durch die Messung der Partikelgrößen von Proben, die der Reaktion zuvor nach verschiedenen Zeiten entnommen wurden, ergaben sich Kristallisationskurven, an denen genau abgelesen werden kann, wann die Kristallisation einsetzt und wie groß die Teilchen nach einer bestimmten Reaktionszeit sind.

Im Zuge dieser Untersuchungen wurde eine zeit- und volumengesteuerte Anlage zur vollautomatischen Probenentnahme entwickelt, durch die nicht nur äußerst exakte Volumina entnommen werden können, sondern die auch das Reaktionssystem durch fest installierte Leitungen weit weniger durch Eingriffe störte. Die Möglichkeit, Proben in beliebig kleinen Zeitabständen zu isolieren, eröffnet eine wesentlich detailliertere Untersuchung von Kristallisationsvorgängen. Zusätzlich ist es möglich, die Anlage nach entsprechenden Anforderungen zu erweitern. In Abbildung 5.1 ist z.B. der schematische Aufbau der in Kapitel 3.3.2.1 beschriebenen Anlage mit nachfüllbaren Vorratsgefäßen für die Ausgangsstoffe dargestellt. Mit einem solchen Aufbau können nicht nur einfache Kristallisationsvorgänge untersucht werden, durch die Variation der Edukt-Konzentrationen ist es möglich, auf einfache Weise Konkurrenzreaktionen zu studieren bzw. die Kristallisation der auftretenden Phasen zu steuern. Desweiteren ist mit einem solchen Aufbau beispielsweise auch eine kontinuierliche Reaktionsführung im Labormaßstab vorstellbar, in der die Reaktanden zeit- und volumengesteuert in das Reaktionsgefäß geleitet werden und nach bestimmter Reaktionszeit eine automatische Entnahme der Produkte erfolgt. Die Ausgangsstoffe müssen lediglich von Zeit zu Zeit aufgefüllt und die Syntheseprodukte abgeholt werden. Das Reaktionsgefäß kann dabei den Anforderungen entsprechend angepasst werden (Heizung, Kühlung, Schutzgas, etc.).

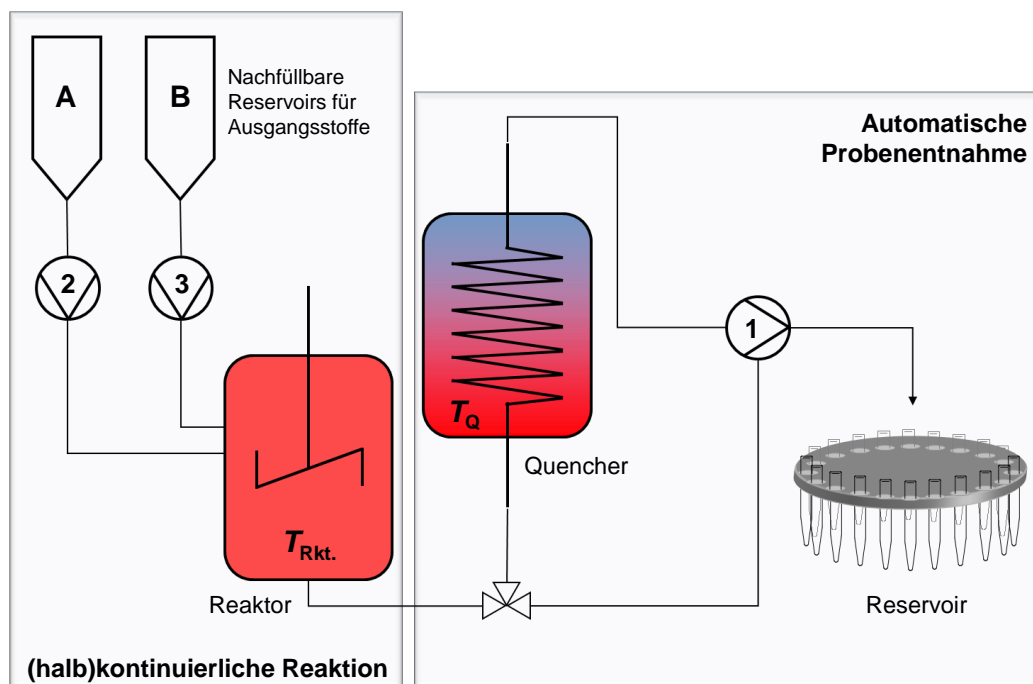


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau der um Ausgangsstoff-Reservoirs erweiterten Anlage für unterschiedliche Anwendungen mit automatischer Probenentnahme.

Nach der erfolgreichen Synthese der Sodalith-Nanopartikel wurden diese durch verschiedene Methoden auf poröse  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate aufgebracht. Die Beschichtung mit der Dip-Coating-Technik führte zu makroskopischen Defekten im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Es hat sich herausgestellt, dass sehr viel bessere Beschichtungen von SOD-Nanokristallen auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substraten über das Prinzip der elektrostatischen Adhäsion erhalten werden können. Durch eine Steuerung des pH-abhängigen Zeta-Potentials gelang so die elektrostatische Anhaftung der Nanopartikel bei einem pH-Wert von 6.5. Die auf diese Weise erzeugten Schichten waren sehr dünn und zeigten keine Anzeichen für die Anwesenheit von makroskopischen Defekten.

Um zu untersuchen, ob das Kristallwachstum der aluminiumhaltigen TMA-SOD-Nanokristalle auch bei Verwendung eines anderen SDAs trotz der Unterschiede in der Zusammensetzung und in den Strukturparametern fortgesetzt werden kann, wurde dieses Prinzip zunächst anhand der Synthese von pulverförmigen Materialien getestet. Dazu wurden im zweiten Kristallisationsschritt sowohl TMA<sup>+</sup> als auch Ethylamin oder beide SDAs simultan in unterschiedlichen Verhältnissen und unter entsprechender Verringerung des Aluminiumgehalts eingesetzt. Ohne eine Impfung des Synthesegels konnte nach weniger als vier Tagen bei der Synthese von Ethylamin-Silica-SOD kein kristallines Produkt erhalten werden. Durch die

Zugabe der TMA-SOD-Nanokristalle konnten jedoch bereits nach einem Tag  $\mu\text{m}$ -große Silica-Sodalith-Kristalle erhalten werden.

Der zweite Kristallisationsschritt zur Herstellung von Ethylamin-Silica-Sodalith-Filmen erfolgte unter hydrothermalen Bedingungen auf durch elektrostatische Anhaftung mit TMA-SOD-Nanokristallen beschichteten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägern. Auf diese Weise ist es gelungen, einen homogenen und vollständig verwachsenen Sodalith-Film mit einer Dicke von  $3.5\ \mu\text{m}$  zu erzeugen. Durch Messung der Gasdichtigkeit mit Wasserstoff konnte gezeigt werden, dass die erhaltenen Filme vollständig dicht waren.

Zum Vergleich wurden auf diese Weise auch TMA-Sodalith- und Hydroxy-Sodalith-Filme erzeugt, indem im zweiten Kristallisationsschritt die entsprechenden Additive zugesetzt wurden. Während mit  $\text{TMA}^+$  als SDA aufgrund eines sehr langsamen Kristallwachstums keine dichten Filme beobachtet werden konnten, ist es im Fall des Hydroxy-Sodaliths gelungen, gleichmäßige, dichte und vor allem phasenreine Filme zu erzeugen.

Das hier vorgestellte Prinzip der zweistufigen Kristallisation unter Einsatz von TMA-Sodalith-Nanopartikeln als Impfkristalle für die Erzeugung von Ethylamin-Silica-Sodalith und Hydroxy-Sodalith konnte erfolgreich umgesetzt werden. Als unterstützende Technik in der Herstellung von Sodalith-Filmen hat sich die elektrostatische Anhaftung von Zeolith-Nanopartikeln auf poröse  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate bewährt.

Um aus den dichten Ethylamin-Silica-Sodalith-Filmen wasserstoffselektive Membranen zu erzeugen, muss das Ethylamin aus den Hohlräumen der Sodalith-Struktur entfernt werden. Während WERTHMANN anhand von pulverförmigen Materialien einen scheinbar vollständig detemplatisierten Silica-Sodalithen bei  $1193\ \text{K}$  und nach einer Calcinationszeit von 12 Wochen erhielt [48], konnte in dieser Arbeit das gleiche Ergebnis an Ethylamin-Silica-Sodalith-Pulvern mit kontinuierlichen Gasströmen und bei  $1273\ \text{K}$  bereits nach 48 Stunden beobachtet werden. Dabei konnte durch die Untersuchungen gezeigt werden, dass die Höhe der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten einen entscheidenden Einfluss auf den Detemplatisierungsvorgang besitzen.

Die Detemplatisierung der Ethylamin-Silica-Sodalith-Filme hat sich aufgrund der hohen erforderlichen Temperaturen bisher als nicht durchführbar erwiesen. So wurde auch bei sehr geringen Aufheizraten und einer Temperaturerniedrigung auf bis zu  $873\ \text{K}$  eine starke Rissbildung in der Sodalith-Schicht beobachtet. Die Entfernung der organischen Gastsubstanzen aus den Poren der Silica-Sodalith-Filme erfordert daher weitaus umfangreichere Optimierungsschritte, möglicherweise neue Ansätze. So könnte die Einführung einer weiteren Lage eines porösen oder nanometergroßen

Materials mit angepasstem thermischem Ausdehnungskoeffizienten zwischen der Sodalith- und der Trägerschicht zum Erhalt der mikroporösen Sodalith-Schicht beitragen. Auch eine Nachbehandlung der defektreichen Filme ist vorstellbar, um die Risse wieder zu verschließen. Weitere Überlegungen, die Sodalith-Schicht zu erhalten, beschäftigen sich mit zur Calcination alternativen Möglichkeiten zur Entfernung der organischen Gastkomponente. Das Hauptinteresse bei den Silica-Sodalith-Filmen besteht zwar in der Nutzung als wasserstoffselektive Molsiebmembran, jedoch sind auch andere Anwendungen vorstellbar. Durch die chemische Beständigkeit gegen Säuren und Lösungsmittel aller Art, die mechanische und thermische Stabilität und die besondere Eigenschaft, selbst für Gase undurchdringbar zu sein, eignen sich die Silica-Sodalith-Filme beispielsweise als Schutzschichten in vielen Bereichen. Als Beispiel zum Korrosionsschutz von Metallen konnten die TMA-Sodalith-Nanokristalle bereits in sehr dünnen Schichten auf Aluminiumfolie aufgebracht werden (Abbildung 5.2).

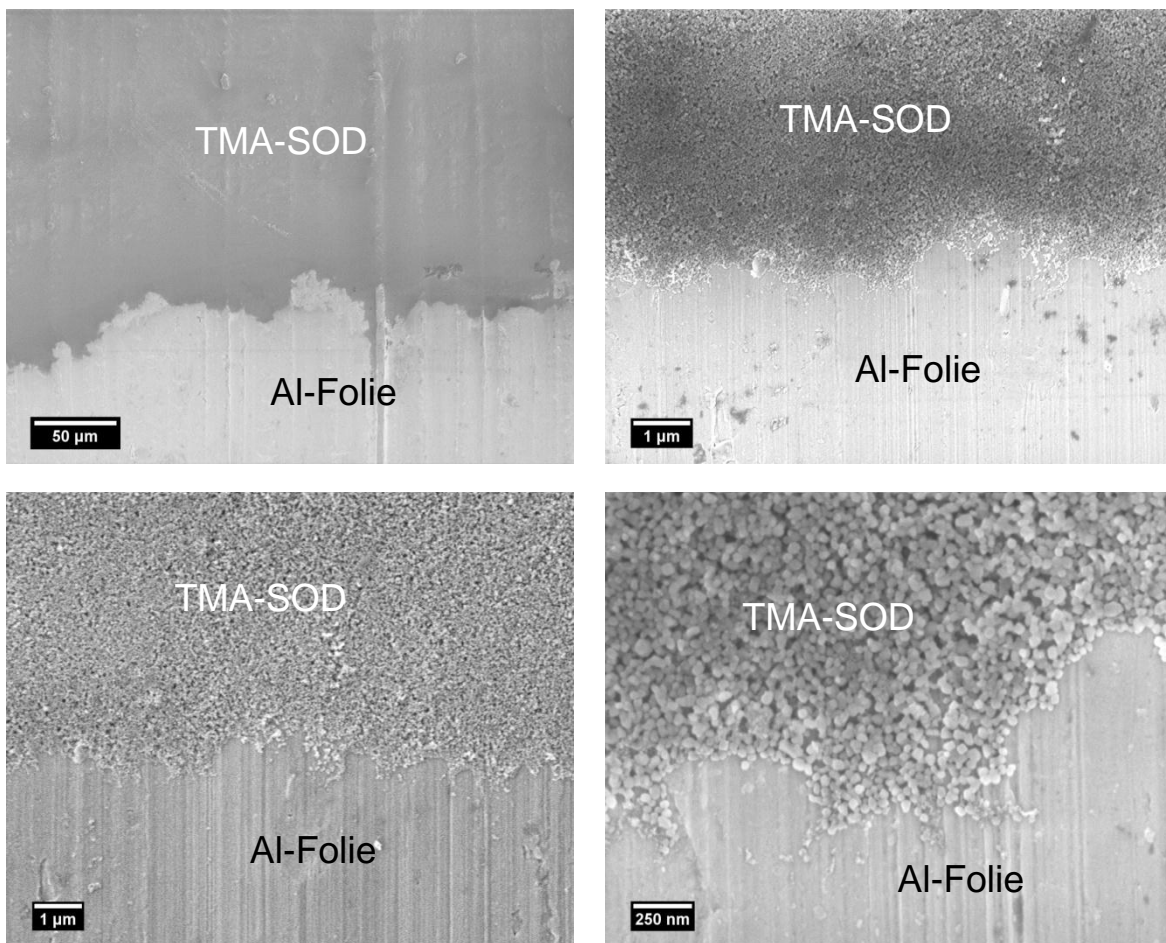


Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen von mit TMA-Sodalith-Nanokristallen beschichteter Aluminiumfolie.

Durch einen zweiten Kristallisationsschritt wäre es möglich, dichte Schichten von nur wenigen Mikrometern Dicke zu erzeugen. Hierbei handelt es sich jedoch nur um Vorabuntersuchungen, die einen Überblick der Anwendungsmöglichkeiten eröffnen sollen. Weitere Studien und vor allem Korrosionstests sind erforderlich, um das tatsächliche Potential dieser Anwendung zu beschreiben.

Desweiteren ist es gelungen, die dargestellten Zeolith-Nanokristalle (MFI, SOD) auf laserstrukturierte Template aufzubringen, um so zu geordneten hierarchischen Porensystemen zu gelangen. Solche mikro/makroporösen Strukturen sind von Interesse für großtechnische Anwendungen in der Katalyse und Adsorption an Zeolithen. Die Makroporen nehmen dabei die Rolle breiter Transportwege ein, während in den Mikroporen des Zeolithen die Reaktion abläuft. Aufgrund der Verwendung von Nanokristallen werden zusätzlich die mikroporösen Diffusionswege verkürzt. Alles in allem ist auf diese Weise eine erhebliche Umsatzsteigerung zu erwarten.

Die prinzipielle Möglichkeit, zeolithische Nanokristalle auf verschiedenste Oberflächen aufzubringen und diese dadurch zu funktionalisieren, eröffnet ein weites Feld von Anwendungen, z.B. für chemische Sensoren oder Schutz- und Isolierschichten. Durch die Einlagerung von funktionalen oder farberzeugenden Gastmolekülen in die Mikroporen der Zeolithe kann dieses Gebiet noch zusätzlich erweitert werden.

## 6 Quellenverzeichnis

- [1] A.F. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm 18 (1756) 120.
- [2] Online im Internet: [http://www.zeo-tech.de/index2.html?self\\_cooling\\_beer\\_keg\\_1.htm](http://www.zeo-tech.de/index2.html?self_cooling_beer_keg_1.htm), modifiziert: 01.09.2008, Stand: 29.10.2008.
- [3] J. Caro, M. Noack, Microporous Mesoporous Mater. 115 (2008) 215.
- [4] K. Kusakabe, T. Kuroda, A. Murata, S. Morooka, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 649.
- [5] K. Kusakabe, T. Kuroda, K. Uchino, Y. Hasegawa, S. Morooka, AIChE J. 45 (1999) 1220.
- [6] H. Kita, T. Inoue, H. Asamura, K. Tanaka, K. Okamoto, Chem. Commun. (1997) 45.
- [7] M. Lassinantti, J. Hedlund, J. Sterte, Microporous Mesoporous Mater. 38 (2000) 25.
- [8] V. Nikolakis, G. Xomeritakis, A. Abibi, M. Dickson, M. Tsapatsis, D. G. Vlachos, J. Membr. Sci. 184 (2001) 209.
- [9] M.A. Salomón, J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaria, Chem. Commun. (1998) 125.
- [10] Y. Kim, P.K. Dutta, Res. Chem. Intermed. 30 (2004) 147.
- [11] Y. Lee, P.K. Dutta, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 898.
- [12] M.A. Salomón, J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaria, Chem. Commun. (1998) 125.
- [13] E. Piera, M.A. Salomón, J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaria, J. Membr. Sci. 149 (1998) 99.
- [14] X. Lin, E. Kikuchi, M. Matsukata, Chem. Commun. (2000) 957.
- [15] A. Tavarolo, A. Julbe, C. Guizard, A. Basile, L. Cot, E. Drioli, J. Mater. Chem. 10 (2000) 1131.
- [16] S. Yamazaki, K. Tsutsumi, Microporous Mater. 5 (1995) 245.
- [17] N. Nishiyama, T. Matsufuji, K. Ueyama, M. Matsukata, Microporous Mater. 12 (1997) 293.
- [18] T. Matsufuji, S. Nakagawa, N. Nishiyama, M. Matsukata, K. Ueyama, Microporous Mesoporous Mater. 38 (2000) 43.
- [19] H. Lee, P.K. Dutta, Microporous Mesoporous Mater. 38 (2000) 151.

- [20] J.C. Poshusta, V.A. Tuan, J.L. Falconer, R.D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 3924.
- [21] L.X. Zhang, M.D. Jia, E.Z. Min, *Prog. Zeolite Microporous Mater. Proc. Int. Zeolite Conf. 11<sup>th</sup>, 1996, Part A–C* 105 (1997) 2211.
- [22] J.C. Lin, M.Z. Yates, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4137.
- [23] M. Kazemimoghadam, T. Mohammadi, *Desalination* 181 (2005) 1.
- [24] A. Julbe, J. Motuzas, F. Cazevielle, G. Volle, C. Guizard, *Sep. Purif. Technol.* 32 (2003) 139.
- [25] S.-R. Lee, Y.-H. Son, A. Julbe, J.-H. Choy, *Thin Solid Films* 495 (2006) 92.
- [26] X. Xu, Y. Bao, C. Song, W. Yang, J. Liu, L. Lin, *Microporous Mesoporous Mater.* 75 (2004) 173.
- [27] A. van Niekerk, J. Zah, J.C. Breytenbach, H.M. Krieg, *J. Membrane Sci.* 300 (2007) 156.
- [28] Y.S. Lin, *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001) 39.
- [29] M. Noack, P. Kölsch, J. Caro, M. Schneider, P. Toussaint, I. Sieber, *Microporous Mesoporous Mater.* 35–36 (2000) 253.
- [30] U. Illgen, R. Schäfer, M. Noack, P. Kölsch, A. Kühnle, J. Caro, *Catal. Commun.* 2 (2001) 339.
- [31] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, *Microp. Mesop. Mater.* 38 (2000) 3.
- [32] F. Liebau, H. Gies, R.P. Gunawardane, B. Marler, *Zeolites* 6 (1986) 373.
- [33] F. Seel, G. Schäfer, H.-J. Güttler, G. Simon, *Chem. unserer Zeit* 8 (1974) 65.
- [34] D. Reinen, G.-G. Lindner, *Chem. Soc. Rev.* 28 (1999) 75.
- [35] Online im Internet: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/16/Natural\\_ultramarine\\_painted.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/16/Natural_ultramarine_painted.jpg), modifiziert: 25.03.2006, Stand: 30.09.2008.
- [36] Online im Internet: <http://kremer-pigmente.de/shopint/PublishedFiles/44700ultramaringruen-b.jpg>, modifiziert: 08.08.2008, Stand: 30.08.2008
- [37] H. Gies, B. Marler, U. Werthmann; in: *Molecular Sieves*, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1998, S. 35.
- [38] B. Pillep, XANES- und EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an ausgewählten anorganischen Materialien, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1999.

- [39] M. Hartl, Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen an kleinen anorganischen Bausteinen in komplexen Matrices, Dissertation, Universität Hannover, 2002.
- [40] K. Bokelmann, *Neue Wege zu mikro- und mesostrukturierten Feststoffen: Porosilsynthesen unter hohem Gasdruck und Darstellung mesoporöser Organosilica-Materialien ohne Tenside*, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2007.
- [41] S. Khajavi, F. Kapteijn, J.C. Jansen, J. Membrane Sci. 299 (2007) 63.
- [42] D.M. Bibby, M.P. Dale, Nature 317 (1985) 157.
- [43] J. Keijsper, C.J.J. den Ouden, M.F.M. Post, Stud. Surf. Sci. Catal. B 49 (1989) 237.
- [44] G. van de Goor, P. Behrens, J. Felsche, Microporous Mater. 2 (1994) 493.
- [45] C.M. Braunbarth, G. van de Goor, P. Behrens, J. Felsche, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [46] C.M. Braunbarth, P. Behrens, J. Felsche, G. van de Goor, G. Wildermuth, G. Engelhardt, Zeolites 16 (1996) 207.
- [47] C.M. Braunbarth, P. Behrens, J. Felsche, G. van de Goor, Solid State Ionics 101-103 (1997) 1273.
- [48] U. Werthmann, *Porosilsynthese aus vorstrukturierten Kieselsäurequellen: Synthese und Strukturuntersuchungen neuer Mitglieder der SOD- und RUT-Familien*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1999.
- [49] U. Werthmann, B. Marler, H. Gies, Microporous Mesoporous Mater. 39 (2000) 549.
- [50] A.M. Schneider, P. Behrens, Mater. Sci. Forum 228-231 (1996) 813.
- [51] J. Park, J. Joo, S.G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, Angew. Chem. 119 (2007) 4714.
- [52] C.M. Niemeyer, C.A. Mirkin, *Nanobiotechnology: Concepts, Applications and Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [53] J. Wang, Small 1 (2005) 1036.
- [54] R. Weissleder, K. Kelly, E.Y. Sun, T. Shtatland, L. Josephson, Nat. Biotechnol. 23 (2005) 1418.
- [55] J.W.M. Bulte, S.C. Zhang, P. van Gelderen, V. Herynek, E.K. Jordan, I.D. Duncan, J.A. Frank, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96 (1999) 15256.



- [56] Y.W. Jun, Y.M. Huh, J.S. Choi, J.H. Lee, H.T. Song, S. Kim, S. Yoon, K.S. Kim, J.S. Shin, J.S. Suh, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5732.
- [57] H. Gu, P.L. Ho, K.W.T. Tsang, L. Wang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15702.
- [58] C. Xu, K. Xu, H. Gu, X. Zhong, Z. Guo, R. Zheng, X. Zhang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3392.
- [59] J. Won, M. Kim, Y.W. Yi, Y.H. Kim, N. Jung, T.K. Kim, *Science* 309 (2005) 121.
- [60] C. Xu, K. Xu, H. Gu, R. Zheng, H. Liu, X. Zhang, Z. Guo, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9938.
- [61] M.P. Brunchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos, *Science* 281 (1998) 2013.
- [62] W.C. Chan, S. Nie, *Science* 281 (1998) 2016.
- [63] A.P. Alivisatos, *Nature Biotechnol.* 22 (2004) 47.
- [64] B. Dubertret, P. Skourides, D.J. Norris, V. Noireaux, A.H. Brivanlou, A. Libchaber, *Science* 298 (2002) 1759.
- [65] I.L. Medintz, H.T. Uyeda, E.R. Goldman, H. Mattoussi, *Nature Mater.* 4 (2005) 435.
- [66] X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, S. Doose, J.J. Li, G. Sundaresan, A.M. Wu, S.S. Gambhir, S. Weiss, *Science* 307 (2005) 538.
- [67] J.M. Klostrianec, W.C.W. Chan, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1953.
- [68] S. Mintova, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 68 (2003) 2032.
- [69] A.E. Persson, B.J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *Zeolites* 14 (1994) 557.
- [70] B.J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *Zeolites* 14 (1994) 110.
- [71] M. Tsapatsis, M. Lovallo, T. Okubo, M.E. Davis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 371 (1995) 21.
- [72] M.A. Camblor, A. Corma, A. Misfud, J. Perez-Pariente, S. Valencia, *Progress in Zeolites and Microporous Materials* (H. Chon, S.-K. Ihm, Y. S. Uh, Eds) *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105A (1997) 341.
- [73] S. Mintova, N.H. Olson, J. Senker, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 2558.
- [74] C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, L. van Looveren, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4972.

- [75] O. Regev, Y. Cohen, E. Kehat, Y. Talmon, *Zeolites* 14 (1994) 314.
- [76] B. J. Schoeman, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 9.
- [77] S. Mintova, N. Petkov, K. Karaghiosoff, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* 50 (2001) 121.
- [78] Z.B. Wang, H.T. Wang, A. Mitra, L.M. Huang, Y.S. Yan, *Adv. Mater.* 13 (2001) 746.
- [79] S.A. Li, Z.J. Li, Y.S. Yan, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1528.
- [80] H.T. Wang, L.M. Huang, B.A. Holmberg, Y.S. Yan, *Chem. Commun.* (2002) 1708.
- [81] H.T. Wang, B.A. Holmberg, Y.S. Yan, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 3640.
- [82] Z. Chen, S. Li, Y. Yan, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2262.
- [83] J. Motuzas, A. Julbe, R.D. Noble, C. Guizard, Z.J. Beresnevicius, D. Cot, *Microporous Mesoporous Mater.* 80 (2005) 73.
- [84] M.A. Snyder, M. Tsapatsis, *Angew. Chem.* 119 (2007) 7704.
- [85] V. Kohlschütter, *Trans. Faraday Soc.* 31 (1935) 1181.
- [86] M. Rauscher, *Zeolith-Formkörper, kristallisiert aus kommerziellen porösen Gläsern – Synthesemethoden, Struktur-, Eigenschaftslenkung und katalytische Testung*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2001.
- [87] E.M. Flanigen in: *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Zeolites*, Neapel 1980, Rees, L.V.C., Heyden, London, 1980, S. 760.
- [88] C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, F. Verspeurt, J.G. Piet, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4965.
- [89] B.J. Schoemann, O. Regev, *Zeolites* 17 (1996) 477.
- [90] B.J. Schoemann, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 9.
- [91] D.D. Kragten, J.M. Fedeyko, K.R. Sawant, J.D. Rimer, D.G. Vlachos, R.F. Lobo, M. Tsapatsis, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10006.
- [92] S.Y. Yang, A. Navrotsky, D.J. Wesolowski, J.A. Pople, *Chem. Mater.* 16 (2004) 210.
- [93] J.M. Fedeyko, J.D. Rimer, R.F. Lobo, D.G. Vlachos, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12271.
- [94] T.M. Davis, T.O. Drews, H. Ramanan, C. He, J.S. Dong, H. Schnablegger, M.A. Katsoulakis, E. Kokkoli, A.V. McCormick, R.L. Penn, M. Tsapatsis, *Nature Mater.* 5 (2006) 400.

- [95] J.M. Fedeyko, D.G. Vlachos, R.F. Lobo, *Langmuir* 21 (2005) 5197.
- [96] C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 11021.
- [97] M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chem. Mater.* 4 (1992) 756.
- [98] I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, *J. Phys. Chem.* 37 (1933) 723.
- [99] I.M. Kolthoff, C. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934) 1264.
- [100] I.M. Kolthoff, *Science* 84 (1936) 376.
- [101] I.M. Kolthoff, *Int. Congr. Anal. Chem.* 77 (1952) 1000.
- [102] B. van't Riet, I.M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 1045.
- [103] C.V. Cole, M.L. Jackson, *J. Phys. Colloid Chem.* 54 (1950) 128.
- [104] N. Uyeda, *J. Electron Microsc.* 10 (1961) 170.
- [105] Y.-S. Chiang, J. Turkevich, *J. Colloid Sci.* 18 (1963) 772.
- [106] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin/New York 1995, S. 543.
- [107] B.D. James, G.N. Baum, F.D. Lomax Jr., C.E. Thomas, I.F. Kuhn Jr., *Comparison of Onboard Hydrogen Storage for Fuel Cell Vehicles*, Task 4.2 Final report under Subcontract 47-2-R31148, prepared for Ford Motor Company & U.S. Department of Energy, Arlington, Virginia, 1996.
- [108] HyNet partners, *On the way towards a European Hydrogen Energy Roadmap*, data Source book, Kap. 3 (2003) S. 3-4.
- [109] E. David, *J. Mater. Proc. Tech.* 162-163 (2005) 169.
- [110] M. Ni, *Energ. Explor. Exploit.* 24 (2006) 197.
- [111] W. Peschka, *Int. J. Hydrogen Energ.* 7 (1982) 661.
- [112] M.G. Nijkamp, J.E.M.J. Raaymakers, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *Appl. Phys. A* 72 (2001) 619.
- [113] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* 300 (2003) 1127.
- [114] R. Ströbel, J. Garche, P.T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolf, *J. Power Sources* 159 (2006) 781.
- [115] H.K. Chae, D.Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature* 427 (2004) 523.

- [116] W.L. Mao, H. Mao, A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R.J. Hemley, M. Somayazulu, Y. Zhao, *Science* 297 (2002) 2247.
- [117] A.W.C. van den Berg, *Opportunities and limitations of hydrogen storage in zeolitic clathrates*, Dissertation, Technische Universität Delft, 2006.
- [118] N.V. Choudary, B.L. Newalkar, *Hydrogen Sorption Studies on Microporous and Mesoporous Materials*, Corporate R&D Centre, Bharat Petroleum Corporation Limited, Plot 2A, Udyog kendra, Greater Noida, UP-201 306, INDIA, Internetseite des Korean institute of Chemical Engineers KICHE: <http://www.kiche.or.kr/files/2006SS4-1.pdf> (Stand: 04.10.2008).
- [119] R. Griessen, T. Riesterer, *Hydrogen in intermetallic compounds I*, L. Schlapbach (Ed.), Topics in Applied Physics, 63, Springer, Berlin, 1988, S. 219.
- [120] H. Buchener, R. Povel, *Int. J. Hydrogen Energy* 7 (1982) 259.
- [121] K.J. Gross, G.J. Thomass, C.M. Jensen, *J. Alloys Comp.* 330–332 (2002) 683.
- [122] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, *J. Alloys Comp.* 253–254 (1997) 1.
- [123] B. Bogdanovic, R.A. Brand, A. Marjanovic, M. Schwikardi, J. Tolle, *J. Alloys Comp.* 302 (2000) 36.
- [124] J. Tolle, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1998.
- [125] C.M. Jensen, R.A. Zidan, N. Mariels, A.G. Hee, C. Hagen, *Int. J. Hydrogen Energ.* 24 (1999) 461.
- [126] R.A. Zidan, S. Takara, A.G. Hee, C.M. Jensen, *J. Alloys Comp.* 285 (1999) 119.
- [127] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Strom-Olsen, *J. Alloys Comp.* 298 (2000) 125.
- [128] J. Huot, S. Boily, V. Guthier, R. Schulz, *J. Alloys Comp.* 283 (1999) 304.
- [129] L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Strom-Olsen, *J. Alloys Comp.* 290 (1999) 71.
- [130] B. Lewandowski, T. Seidl, S. Takara, D. Sun, C. Jensen, *Dissociation–reassociation kinetics of catalytically enhanced NaAlH<sub>4</sub>*, Presentation MH2000 Symposium, Noosa, Australia, 2000.
- [131] A. Damle, Proceedings of the 2005 US DOE Hydrogen Program Review.
- [132] H.J. Schlesinger, H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 3429.
- [133] H.J. Schlesinger, H.C. Brown, H.R. Hoekstra, L.R. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 199.

- [134] A. Zuttel, P. Wenger, S. Rensch, P. Sudan, P. Mauron, J. Power Sources 118 (2003) 1.
- [135] G.J. Thomass, K.J. Gross, N.Y.C. Yang, C. Jensen, J. Alloys Comp. 330-332 (2002) 702.
- [136] F. Stéphanie-Victoire, A.M. Goulay, E.C. de Lara, Langmuir 14 (1998) 7255.
- [137] J. Weitkamp, M. Fritz, S. Ernst, Int. J. Hydrogen Energ. 20 (1995) 967.
- [138] F. Darkrim, A. Aoufi, P. Malbrunot, J. Chem. Phys. 112 (2000) 5991.
- [139] A.M. Efstathiou, E.v.R. Borgstedt, S.L. Suib, C.O. Bennett, J. Catal. 135 (1992) 135.
- [140] S.B. Kayiran, F.L. Darkrim, Surf. Interface Anal. 34 (2002) 100.
- [141] V.B. Kazansky, V.Y. Borovkov, A. Serich, H.G. Karge, Microporous Mater. 22 (1998) 251.
- [142] V.B. Kazansky, J. Mol. Catal. A-Chem. 141 (1999) 83.
- [143] A.M. Efstathiou, S.L. Suib, C.O. Bennett, J. Catal. 123 (1990) 456.
- [144] S.H. Jhung, J.W. Yoon, J.S. Lee, J.-S. Chang, Chem. Eur. J. 13 (2007) 6502.
- [145] M.A. Makarova, V.L. Zholobenko, K.M. Alghefaili, N.E. Thompson, J. Dewing, J. Dwyer, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90 (1994) 1047.
- [146] I.A. Alekseev, S.P. Karpov, V.D. Trenin, Fusion Technol. 28 (1995) 499.
- [147] A. Zecchina, S. Bordiga, J.G. Vitillo, G. Ricchiardi, C. Lamberti, G. Spoto, M. Bjørgen, K.P. Lillerud, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 6361.
- [148] V.V. Krishnan, S.L. Suib, D.R. Corbin, S. Schwarz, G.E. Jones, Catal. Today 31 (1996) 199.
- [149] J. Weitkamp, D. Schmid, M. Fritz, F. Cubero, S. Ernst, *Wasserst. Energieträger, Kolloq. 1994 Sonderforschungsbereichs 270*, Universität Stuttgart, 1994, S.287.
- [150] H.W. Langmi, A. Walton, M.M. Al-Mamouri, S.R. Johnson, D. Book, J.D. Speight, P.P. Edwards, I. Gameson, P.A. Anderson, I.R. Harris, J. Alloys Comp., 256 (2003) 710.
- [151] M.G. Nijkamp, J.E.M.J. Raaymakers, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, Appl. Phys. A 72 (2001) 619.
- [152] A.W.C. van den Berg, S.T. Bromley, J.C. Wojdel, J.C. Jansen, Microporous Mesoporous Mater. 87 (2006) 235.

- [153] Internationales Patent, DE69901394T2, vom 17.10.2002, Anmelder: Alcan International Ltd., Montreal, Quebec, Kanada.
- [154] S.J. Singer, G.L. Nicolson, *Science* 175 (1972) 720.
- [155] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren - Grundlagen zur Modul- und Anlagenauslegung*, 3. aktualisierte und erweiterte Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007, S. 2.
- [156] Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Institut für Verfahrenstechnik, *Pervaporation und Dampfpermeation: Funktionsweise und Anwendungen*, Ansprechpartner: Schläger, M., Online in Internet: [www.ivt.rwth-aachen.de/Forschung/Membranverfahren](http://www.ivt.rwth-aachen.de/Forschung/Membranverfahren) [Stand: 08.08.2005].
- [157] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren - Grundlagen zur Modul- und Anlagenauslegung*, 3., aktualisierte und erweiterte Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007, S. 102.
- [158] S. Mintova, J. Hedlund, B.J. Schoeman, V. Valtchev, J. Sterte, *Chem. Commun.* (1997) 15.
- [159] S. Mintova, V. Valtchev, V. Engström, B.J. Schoeman, J. Sterte, *Microporous Mater.* 11 (1997) 149.
- [160] A. Tavoraro, E. Drioli, *Adv. Mater.* 11 (1999) 975.
- [161] Y. Kiyozumi, F. Mizukami, K. Maeda, T. Kodzasa, M. Toba, S. Niwa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 2225.
- [162] I. Voigt, G. Mitreuter, M. Fütting, *cfi/Ber. DKG* 79 (2002) E39-E44.
- [163] Caro, J., Universität Hannover, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, mündliche Mitteilung 2005.
- [164] H. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka, K. I. Okamoto, *J. Mater. Sci. Lett.* 14 (1995) 206.
- [165] H. Mimura, T. Tezuka, K. Akiba, *J. Nucl. Sci. Technol.* 32 (1995) 1250.
- [166] E.R. Geus, M.J. den Exter, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 3101.
- [167] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, *Microporous Mesoporous Mater.* 38 (2000) 3.
- [168] J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, J. Richter-Mendau, L. Werner, B. Zibrowius, *Adv. Mater.* 4 (1992) 273.
- [169] J. Choi, S. Ghosh, Z. Lai, M. Tsapatsis, *Angew. Chem.* 118 (2006) 1172.
- [170] P. Culfaz, A. Culfaz, H. Kalipcilar, *Microporous Mesoporous Mater.* 92 (2006) 134.

- [171] J. Hedlund, M. Noack, P. Kölsch, D. Creaser, J. Caro, J. Sterte, J. Membr. Sci. 159 (1999) 263.
- [172] J. Hedlund, J. Por. Mater. 7 (2000) 455.
- [173] S. Lai, L. Au, K. Yeung, Microporous Mesoporous Mater. 54 (2002) 63.
- [174] Q. Li, J. Hedlund, J. Sterte, D. Creaser, A. Bons, Microporous Mesoporous Mater. 56 (2002) 291.
- [175] S. Li, X. Wang, D. Beving, Z. Chen, Y. Yan, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 4122.
- [176] S. Li, Z. Li, K.N. Bozhilov, Z. Chen, Y. Yan, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 10732.
- [177] M. Lovallo, A. Gouzinis, M. Tsapatsis, Am. Inst. Chem. Eng. J. 44 (1998) 1903.
- [178] T. Masuda, S. Otani, T. Tsuji, M. Kitamura, S. Mukai, Separ. Purif. Technol. 32 (2003) 181.
- [179] T. Seike, M. Matsuda, M. Miyake, J. Am. Chem. Soc. 87 (2004) 1585.
- [180] J. Sun, G. Zhu, X. Yin, Y. Chen, Y. Cui, S. Qui, Chem. Commun. (2005) 1070.
- [181] Z. Wang, Y. Yan, Chem. Mater. 13 (2001) 1101.
- [182] Z. Wang, Y. Yan, Microporous Mesoporous Mater. 48 (2001) 229.
- [183] X. Zhang, H. Liu, K. Yeung, J. Phys. Chem. Sol. 66 (2005) 1034.
- [184] F. Zhang, M. Fuji, M. Takahashi, Chemical Materials 17 (2005) 1167.
- [185] M. Kondo, M. Komori, H. Kita, K. Okamoto, J. Membr. Sci. 133 (1997) 133.
- [186] K. Okamoto, H. Kita, K. Horii, K. Tanaka, M. Kondo, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 163.
- [187] D. Shah, K. Kissick, A. Ghorpade, R. Hannah, D. Bhattacharyya, J. Membr. Sci. 179 (2000) 185.
- [188] K. Aoki, K. Kusakabe, S. Morooka, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 2245.
- [189] X.C. Xu, W.S. Wang, J. Liu, X.B. Chen, L.W. Lin, N. Stroh, H. Brunner, Chem. Commun. (2000) 603.
- [190] I. Kumakiri, T. Yamaguchi, S. Nakao, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 4682.
- [191] T. Çetin, M. Tather, A. Erdem-Senatalar, U. Demirler, M. Urgan, Microporous Mesoporous Mater. 47 (2001) 1.

- [192] S. Yamazaki, K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* 37 (2000) 67.
- [193] L.C. Boudreau, J.A. Kuck, M. Tsapatsis, *J. Membr. Sci.* 152 (1999) 41.
- [194] C.M. Braunbarth, L.C. Boudreau, M. Tsapatsis, *J. Membr. Sci.* 174 (2000) 31.
- [195] E.E. McLeary, J.C. Jansen, F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.* 90 (2006) 198.
- [196] W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Chem. Commun.* (1999) 2453.
- [197] M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, P. Toussaint, J. Caro, *Chem. Eng. Technol.* 25 (2002) 3.
- [198] H. Kita, Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe, H. Kita, K.I. Okamoto, 6<sup>th</sup> ICIM, Montpellier, Juni 2000.
- [199] R. Rautenbach, T. Melin, U. Hömmerich, S. Sommer, Dechema Jahrestagung, Wiesbaden 1998, Proc. S. 385.
- [200] K. Kusakabe, S. Morooka, *Ind. Eng. Res.* 36 (1997) 649.
- [201] L. Gora, J.C. Jansen, T. Maschmeyer, *Chem. Eur. J.* 14 (2000) 2539.
- [202] G. Xomeritakis, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* 11 (1999) 875.
- [203] K. Keizer, A.J. Burggraaf, Z.A.E.P. Vroon, H. Verweij, *J. Membr. Sci.* 147 (1998) 159
- [204] Internationales Patent PCT/EP 00/0202127 vom 11.03.1999, Anmelder: EXXON.
- [205] M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, P. Toussaint, J. Caro, *Chem. Eng. Technol.* 25 (2002) 221.
- [206] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, *Adsorption* 11 (2005) 215.
- [207] X. Xu, W. Yang, J. Liu, L. Lin, *Adv. Mater.* 12 (2000) 195.
- [208] G. van de Goor, *Mikrostrukturierte SiO<sub>2</sub>-Komposite mit organischen, metallorganischen und anorganischen Gastsubstanzen*, Dissertation, Universität Konstanz, Hartung-Gorre Verlag, Konstanz, 1995.
- [209] C.M. Braunbarth, *Silica-Sodalithe: Detemplatisierung, Darstellung einer neuen SiO<sub>2</sub>-Modifikation und grundlegende Studien zu Wirt-Gast-Wechselwirkungen*, Dissertation, Universität Konstanz, Papierflieger Clausthal-Zellerfeld, Konstanz, 1997.
- [210] F. Heinroth, *Mesoporöse Materialien: Nano-Casting und dreidimensionale Strukturierung*, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2008.



- [211] A. Ovsianikov, A. Ostendorf, B. Chichkov, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 6599-6602.
- [212] Zampieri, A.; Mabande, G. T.; Selvam, T.; Schwieger, W.; Rudolph, A.; Hermann, R.; Sieber, H.; Greil, P.; Mater. Sci. Eng., C 2006 26 130-135.
- [213] Scheffler, F.; Zampieri, A.; Schwieger, W.; Zeschky, J.; Scheffler, M.; Greil, P.; Adv. Appl. Ceram. 2005 104 43-48.
- [214] Taguchi, A.; Smatt, J.; Linden, M.; Ad. Mater. 2003 15 1209-1211.
- [215] Sun, J.; Ma, D.; Zhang, H.; Bao, X.; Weinberg, G.; Su, D.; Microporous Mesoporous Mater. 2007 100 356-360.
- [216] J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, J. Mater. Chem. 16 (2006) 2121.C.
- [217] Zhang, Q. Liu, Z. Xu, K. Wan, Microporous Mesoporous Mater. 62 (2003) 157.
- [218] Smart, L. E.; Moore, E. A. Solid State Chemistry - An Introduction, Boca Raton London New York Singapore: Taylor&Francis Group 2005.
- [219] F. Heinroth, I. Bremer, S. Münzer, P. Behrens, C. Reinhardt, S. Passinger, C. Ohrt, B. Chichkov, Microporous Mesoporous Mater., doi:10.1016/j.micromeso.2008.10.004, in press.
- [220] P. Behrens, C. Tintenmann, Stud. Surf. Sci. Catal. 135 (2001) 06-P-25.
- [221] Malvern Instruments Ltd., Zetasizer Nano Series User Manual, Issue 1.0, 2003.
- [222] K. Schätzel, Appl. Phys. B: Lasers Opt. 42 (1987) 193.
- [223] S.L. Flegler, J.W. Heckman Jr., K.L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen – Methoden – Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1995, S. 15-27, 81-117.
- [224] K. Niederauer, W. Schäfer, Phys. uns. Zeit 16 (1985) 180.
- [225] Überlassen von M. Noack, Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, Aussenstelle Berlin, 2007.
- [226] J. Felsche, S. Luger, C. Baerlocher, Zeolites 6 (1986) 367.
- [227] C. Baerlocher, W.M. Meier, Helv. Chim. Acta, 52 (1969) 1853.
- [228] H. Gies, *Clathrasils and Zeosils: Inclusion Compounds with Silica Host Frameworks*, in J.L. Atwood, J.E.D. Davis, D.D. Mac Nicol (Hrsg.), *Inorganic and Physical Aspects on Inclusion, Inclusion Compounds*, Vol. 5, Oxford University Press, Oxford 1991, S. 1.
- [229] I. Hassan, H.D. Grundy, Acta Cryst. C39 (1983) 3.

- [230] W. Fan, S. Shirato, F. Gao, M. Ogura, T. Okobu, *Microporous Mesoporous Mater.* 89 (2006) 227.
- [231] R.A. Rakoczy, Y. Traa, *Microporous Mesoporous Mater.* 60 (2003) 69.
- [232] G. Zhu, S. Qui, J. Yu, Y. Sakamoto, F. Xiao, R. Xu, O. Terasaki, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1483.
- [233] C. Baerlocher, W. Meier, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1285.
- [234] J. Motuzas, A. Julbe, R. Noble, C. Guizard, Z. Beresnevicius, D. Cot, *Microp. Mesop. Mater.* 80 (2005) 73.
- [235] T. Ban, H. Mitaku, C. Suzuki, T. Kume, Y. Ohya, Y. Takahashi, *J. Por. Mater.* 12 (2005) 255-263.
- [236] J. Lin, M. Yates, *Langmuir* 21 (2005) 2117.
- [237] C. Cheng, D. Shantz, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 13912.
- [238] S. Münzer, J. Caro, P. Behrens, *Microporous Mesoporous Mater.* 110 (2008) 3.
- [239] J. Kecht, B. Mihailova, K. Karaghiosoff, S. Mintova, T. Bein, *Langmuir* 20 (2004) 5271.
- [240] PDF — Powder Diffraction Files; JCPDS — Jointed Comitee on Powder Diffraction Standards; ICPP — International Center for Diffraction Data.
- [241] S. Lee, Y. Han, M. Park, G. Park, J. Choy, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4841.
- [242] J. Motuzas, A. Julbe, R. Noble, A. van der Lee, Z. Beresnevicius, *Microporous Mesoporous Mater.* 92 (2006) 259.
- [243] Z. Lai, M. Tsapatsis, J.P. Nicolich, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 716.
- [244] E.R. Geus, H. Bekkum, *Zeolites* 15 (1995) 333.
- [245] S.H. Park, R.-W. Große Kunstleve, H. Graetsch, H. Gies, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 1989.
- [246] M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, P. Toussaint, J. Caro, *Chem. Ing. Tech.* 73 (2001) 958.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Präparation von Sodalith-Filmen mittels in-situ- und zweistufiger Kristallisation. Im Fall der in-situ-Variante ändert sich die Zusammensetzung der Synthesemischung entsprechend der verwendeten SDAs. Im Fall der TMA-SOD- und ET-Silica-SOD-Filme folgt im Anschluss eine thermische Behandlung zur Entfernung der organischen Gastsubstanzen. ....	5
Abbildung 2.1:	Klassifizierung der Tectosilicate (nach LIEBAU [32]).....	7
Abbildung 2.2:	Verbindungen mit der Sodalith-Struktur, die durch die Einlagerung verschiedener Substanzen intensive Farberscheinungen zeigen [35,36].....	8
Abbildung 2.3:	SDA-konzentrationsabhängige Bildung der Clathrasilstrukturen DOH und DDR. Dargestellt sind die größten Käfige der jeweiligen Struktur und die Käfigdichte bezogen auf ein Volumen von 1000 Å <sup>3</sup> . ....	9
Abbildung 2.4:	Ausschnitt aus der Sodalithstruktur. ....	10
Abbildung 2.5:	Schematische Darstellung des Kristallwachstums von Clathrasilen am Beispiel des Ethylamin-Silica-Sodaliths in Abhängigkeit von der SDA-Konzentration. Das Kristallwachstum erfolgt durch Anhaftung des strukturdirigierenden Agenzes an Halbkäfigen und anschließender Kondensation der aktiven Silica-Spezies (nach GIES [37]). Eine geringe SDA-Konzentration kann zur Ausbildung von Defekten im SiO <sub>2</sub> -Gerüst oder zum Abbruch des Wachstums führen (gestrichelter Pfeil). ....	18
Abbildung 2.6:	Anordnung eines Membranmoduls mit Pumpe zur Triebkraft-erzeugung. Oben wird das Gasgemisch eingespeist. Durch einen Unterdruck auf der Permeatseite wird eine Partialdruckdifferenz aufgebaut. ....	26
Abbildung 2.7:	Anteil unterschiedlicher Transportmechanismen am Gesamtfluss in porösen Stützsichten [157]. ....	30

Abbildung 2.8:	Kinetische Durchmesser kleiner Atome und Moleküle und dynamische Porenabmessungen einiger Porotypen (nach McLEARY [195]).	35
Abbildung 2.9:	Die gestaltselektive Adsorption von Propan und Propen an DDR. Das Olefin kann aufgrund der starren Konformation die Achterring-Poren leichter durchdringen, während dies beim Propan erschwert ist.	36
Abbildung 2.10:	Halbtechnische Pervaporationsanlage zur Dehydrierung von Ethanol, (SMART Chemicals Development, Großbritannien — INOCERMIC GmbH, Deutschland) [206].	38
Abbildung 2.11:	Präparation einer Sodalith-Membran durch die zweistufige Kristallisationstechnik. Die Keimkristalle sind hier in [100]-Richtung mit den Viererringen parallel zur Substratoberfläche orientiert. Die Abbildung links unten zeigt die Sicht von oben auf die Membranoberfläche.	39
Abbildung 2.12:	Kontrolle der Porenorientierung in MFI-Filmen durch Einsatz von Nanopartikeln unterschiedlicher Morphologie in zweistufigen Kristallisationsprozessen. Das Kristallform-Design ist durch die Wahl des SDAs möglich: Im ersten Kristallisationsschritt werden hier TPA (links) und TPAHMPA (rechts) eingesetzt, im zweiten Schritt genau umgekehrt (aus [84]).	40
Abbildung 2.13:	Orientierung von SOD-Keimkristallen in [111]-Richtung mit den Sechseringen parallel zur Substratoberfläche. Die Abbildung links unten zeigt die Sicht von oben auf die Membranoberfläche.	41
Abbildung 2.14:	Vergleich zwischen den Verfahren zur Herstellung von Zeolith-Membranen mittels Mikrowellen-induzierter und konventioneller Wärmezufuhr (nach XU [207]).	42
Abbildung 2.15:	Optimierung von Zeolith-Membranen (nach NOACK [205]).	43
Abbildung 2.16:	Gleichgewichtsverschiebung einer Dehydrierungsreaktion durch die H <sub>2</sub> -Abtrennung während der Reaktion.	45

Abbildung 2.17:	Transportvorgänge während der heterogenen Katalyse an einem porösen Feststoff. ....	49
Abbildung 3.1:	Stahlautoklaven mit Reaktionseinsätzen aus Teflon bzw. PFA zur hydro- und solvothermalen Synthese. Nennvolumina: 360 ml (links), 8 ml (rechts, oben), 30 ml (rechts unten).....	51
Abbildung 3.2:	Autoklavenblock (AKB) mit 24 Reaktionseinsätzen aus Teflon mit 2 ml bzw. 1 ml Nennvolumina.....	52
Abbildung 3.3:	REM-Bild einer $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Keramikscheibe im Querschnitt und ein Foto solcher Membranscheiben. ....	56
Abbildung 3.4:	Membranscheibenhalterungen aus Teflon; die Keramikscheiben werden seitlich in eine Schwalbenschwanzkerbe geschoben.....	57
Abbildung 3.5:	Präparation von Sodalith-Filmen mittels in-situ- und zweistufige Kristallisation. Im Fall der in-situ-Variante ändert sich die Zusammensetzung der Synthesemischung entsprechend der verwendeten SDAs. ....	58
Abbildung 3.6:	Synthese von Zeolith-Nanokristallen unter Atmosphärendruck mit automatischer Probenentnahme. ....	64
Abbildung 3.7:	Schematischer Aufbau der Anlage zur Synthese von Zeolith-Nano-partikeln mit automatischer Probenentnahme. ....	65
Abbildung 3.8:	Schematischer Aufbau der Apparatur zur Calcination von Ethylamin-Silica-Sodalith unter Verwendung eines kontinuierlichen Luftstroms.....	71
Abbildung 3.9:	Schematischer Aufbau der Wasserdampferzeugung für die Calcinationen von ET-Si-SOD mit Wasserdampf. Über die Normschliffe kann der Aufbau direkt an das Quarzglasrohr der Calcinations-apparatur (Abbildung 3.8) angeschlossen werden. ....	72
Abbildung 3.10:	Schematischer Aufbau der Apparatur zur Calcination von Ethylamin-Silica-Sodalith unter Verwendung eines vorgewärmten O <sub>2</sub> -Stroms. ....	73

Abbildung 3.11:	Aufbau der Apparatur für die Calcination von ET-Si-SOD mit vorgewärmtem Sauerstoffstrom und Abkühlvorgang unter Vakuum.....	74
Abbildung 3.12:	Potentialverlauf in Abhängigkeit vom Abstand zur geladenen Oberfläche eines Partikels. Die auftretende Doppelschicht setzt sich aus den festgebundenen Ladungen (HELMHOLTZ-Schicht) und den frei beweglichen Ladungen (diffuse Schicht) zusammen. ....	81
Abbildung 3.13:	Schematische Darstellung einer Elektrophorese-Anordnung. Im elektrischen Feld werden die geladenen Partikel von der entgegengesetzt geladenen Elektrode elektrostatisch angezogen (links). Küvette zur Messung des Zeta-Potentials mit dem Zetasizer Nano ZS von MALVERN INSTRUMENTS (rechts).....	82
Abbildung 3.14:	Apparatur zur Prüfung der Gasdichtigkeit von Filmen und Membranen. ....	84
Abbildung 3.15:	Schema des Aufbaus einer elektronischen Sorptionswaage von SARTORIUS Typ 4104 mit DVM 7085 [225].....	86
Abbildung 4.1:	Präparation von Sodalith-Filmen mittels in-situ- und zweistufiger Kristallisation. Im Fall der in-situ-Variante ändert sich die Zusammensetzung der Synthesemischung entsprechend der verwendeten SDAs. ....	87
Abbildung 4.2:	REM-Bild einer ET-Si-SOD-Probe nach dem Mahlvorgang in einer Kugelmühle. Auffällig ist eine sehr breite Teilchengrößenverteilung.....	88
Abbildung 4.3:	XRD einer ET-Si-SOD-Probe vor und nach dem Mahlvorgang in der Kugelmühle. ....	89
Abbildung 4.4:	XRD einer TR-Si-SOD-Probe vor und nach dem Mahlvorgang in der Kugelmühle. Der Pfeil kennzeichnet einen auftretenden Fremdreflex. ....	90
Abbildung 4.5:	Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Silica-Sodalithen, die mit verschiedenen strukturdirigierenden Agenzien hergestellt wurden. ....	91

Abbildung 4.6:	Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme von aluminosilicatischen Sodalithen mit ET-Silica-Sodalith. Beim Hydroxy-SOD (Na-AlSi-SOD) erscheint zusätzlich der (210)-Reflex, der (400)-Reflex fehlt (durch Pfeile markiert). ....	92
Abbildung 4.7:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Silica-Sodalithen. a, b) ET-Si-SOD_01; c, d) TR-Si-SOD_01; e) ED-Si-SOD_01; f) EG-Si-SOD_01. ....	94
Abbildung 4.8:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von aluminosilicatischen Sodalithen. a, b) Hydroxy-Sodalith (Na-AlSi-SOD_01); c, d) TMA-Sodalith (TMA-AlSi-SOD_01); e, f) TMA-Sodalith (TMA-GaSi-SOD_01). ....	96
Abbildung 4.9:	REM-Aufnahmen von Proben der Syntheseansätze ET-Si-SOD_02 und TR-Si-SOD_02. Neben den $\mu$ m-großen Kristallen treten Sodalith-Nanopartikel von etwa 50 nm Größe auf. ....	97
Abbildung 4.10:	Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Proben der Reaktionsansätze ET-Si-SOD_01 und TR-Si-SOD_01 im Vergleich zu den Proben der Ansätze ET-Si-SOD_02 und TR-Si-SOD_02. ....	98
Abbildung 4.11:	Röntgen-Pulverdiffraktogramm vom Produkt des Syntheseansatzes TMA-AlSi-SOD_19. Die Vergrößerung der ersten drei Reflexe zeigt den Vergleich mit der grobkristallinen Probe TMA-AlSi-SOD_01. ....	99
Abbildung 4.12:	Mittels dynamischer Lichtstreuung gemessene Teilchengrößenverteilung der Probe TMA-AlSi-SOD_19. ....	100
Abbildung 4.13:	REM-Aufnahmen der Probe TMA-AlSi-SOD_19. ....	100
Abbildung 4.14:	REM-Bilder von Proben der Syntheseansätze TMA-GaSi-SOD_01 (oben) und TMA-AlSi-SOD_19 (unten), Vergleich der Röntgen-Diffraktogramme beider Proben (rechts). ....	104
Abbildung 4.15:	Röntgen-Diffraktogramme von Proben der Reaktionsansätze Na-AlSi-SOD_16, 01 und 17. Mit abnehmender Kristallisationszeit verbreitern sich die Beugungsreflexe. ....	106

- Abbildung 4.16: Röntgen-Diffraktogramm einer Probe des Syntheseansatzes TPA-Si-MFI\_03, hergestellt mittels Mikrowellen-assistierter Hydrothermal-synthese. Die Tabelle gibt die Strukturdaten der Verbindung wieder. .... 107
- Abbildung 4.17: REM-Aufnahmen von Proben der Syntheseansätze TPA-Si-MFI\_02 (links) und TPA-Si-MFI\_03 (rechts)..... 108
- Abbildung 4.18: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Proben der Syntheseansätze TPA-Si-MFI\_02 und 03..... 108
- Abbildung 4.19: Röntgen-Pulverdiffraktogramm einer Probe des Syntheseansatzes Na-AlSi-SOD\_17..... 110
- Abbildung 4.20: Hydrodynamischer Teilchendurchmesser und -größenverteilung aus DLS-Messungen von Proben, die dem Syntheseansatz TMA-AlSi-SOD\_34 nach verschiedenen Kristallisationszeiten entnommen wurden. .... 113
- Abbildung 4.21: Visuelle Begutachtung des Kristallisationsverlaufs im Reaktions-system des Ansatzes TMA-AlSi-SOD\_34 durch künstliches Licht (oben) und zusätzlich seitlich eingestrahktes Laserlicht (unten). Allein die visuell wahrnehmbare bläuliche Trübung der kolloidalen Suspensionen vermittelt den Kristallisationsfortschritt der Reaktion. Der Tyndall-Lichtstreuungseffekt bestätigt die Existenz von Nano-partikeln..... 114
- Abbildung 4.22: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Proben des Syntheseansatzes TMA-AlSi-SOD\_34, die nach unterschiedlichen Kristallisationszeiten dem Reaktionssystem entnommen wurden. Die Tabelle gibt die mittels der SCHERRER-Gleichung berechneten Teilchengrößen wieder. .... 114
- Abbildung 4.23: Kristallisationskurven für den Syntheseansatz TMA-AlSi-SOD\_34. Gegen die Kristallisationszeit sind die Teilchengrößen aufgetragen, die mittels DLS gemessen und über die Linienverbreiterungen in den Röntgen-Diffraktogrammen berechnet wurden. .... 115



- Abbildung 4.24: Röntgen-Diffraktogramme der Proben des Syntheseansatzes TPA-Si-MFI\_04, die nach unterschiedlichen Kristallisationszeiten dem Reaktionssystem automatisch entnommen wurden. .... 117
- Abbildung 4.25: Kristallisationskurve für den Syntheseansatz TPA-Si-MFI\_04. Gegen die Kristallisationszeit sind die Teilchengrößen aufgetragen, die über die Linienverbreiterungen in den Röntgen-Diffraktogrammen berechnet wurden (Linie: Fit). .... 118
- Abbildung 4.26: DLS-Untersuchung der Größe und Größenverteilung von TMA-AlSi-SOD-Nanokristallen in einer kolloidalen Suspension direkt nach der Synthese und nach dreimonatiger Lagerung. .... 119
- Abbildung 4.28: Kolloidale Suspension von TMA-AlSi-SOD in Wasser. Abhängig vom pH-Wert ändert sich das Zeta-Potential der Teilchen. Im zunehmend sauren pH-Bereich kommt es zu verstärkter Agglomeration. Bereits zwei Minuten nach HCl-Zugabe haben sich die Agglomerate größtenteils am Boden abgesetzt. .... 120
- Abbildung 4.27: Zeta-Potentiale von TMA-AlSi-SOD (links) und TPA-Si-MFI (rechts) in wässrigem und methanolischem Medium. .... 120
- Abbildung 4.29: Röntgen-Diffraktogramme einer durch Dip-Coating behandelten  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Membranscheibe im Vergleich mit einem unbehandelten Träger und mit nanokristallinem TMA-AlSi-Sodalith. Die Pfeile markieren Fremdreﬂexe, die auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. .... 123
- Abbildung 4.30: REM-Aufnahmen von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramikscheiben, die durch das Dip-Coating-Verfahren mit Sodalith-Nanokristallen beschichtet wurden. .... 124
- Abbildung 4.31: Zeta-Potentiale von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopulver (links) und TMA-AlSi-SOD-Nanokristallen. .... 125

- Abbildung 4.32: REM-Aufnahmen von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramikscheiben, die durch elektrostatische Anhaftung bei einem pH-Wert von 2 mit Sodalith-Nanokristallen beschichtet wurden. .... 126
- Abbildung 4.33: Vergleich der Zeta-Potentiale von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TMA-AlSi-SOD. Im pH-Bereich von 5-8 ist die Potentialdifferenz ausreichend hoch für eine elektrostatische Anziehung beider Verbindungen. Gleichzeitig wird eine Stabilisierung der kolloidalen Sodalith-Suspension gewährleistet. .... 127
- Abbildung 4.34: REM-Aufnahmen von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramikscheiben, die durch elektrostatische Anhaftung bei einem pH-Wert von 6.5 mit Sodalith-Nanokristallen beschichtet wurden. .... 128
- Abbildung 4.35: Röntgen-Diffraktogramme von bei verschiedenen pH-Werten mittels elektrostatischer Anhaftung (e.A.) beschichteten  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägern im Vergleich zu einer gedippten und einer unbehandelten Probe (links); 270fache Vergrößerung der Diffraktogramme im Winkelbereich von 13-25.25° 2 $\theta$  (rechts). .... 129
- Abbildung 4.36: Die Kristallisation eines Sodalith-Films auf einem Keramikträger, der unter Verwendung eines Teflonhalters in der vertikalen (links) bzw. ohne Halterung in der horizontalen Position (rechts) ausgerichtet ist. .... 130
- Abbildung 4.37: Präparationsschema zur Erzeugung von alumosilicatischen Sodalith- und Silica-Sodalith-Filmen mittels direkter Kristallisation (Grafikteil aus Abbildung 4.1). .... 132
- Abbildung 4.38: Röntgen-Diffraktogramm der Probe ET-Si-SOD\_F1 im Vergleich zum Bulkmaterial und zum unbehandelten  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger. Der (200)-Reflex wurde im Diffraktogramm der Probe ET-Si-SOD\_F1 aufgrund der hohen Intensität abgeschnitten. .... 133
- Abbildung 4.39: Vergleich der Röntgen-Diffraktogramme von ET-Si-SOD\_F1 und F2. Die Sodalith-Reflexe sind markiert (\*), diejenigen vom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger nicht. Der (200)-Reflex wurde im Diffraktogramm der Probe ET-Si-SOD\_F1 aufgrund der hohen Intensität abgeschnitten. .... 134

Abbildung 4.40:	REM-Aufnahmen der in-situ erzeugten Proben ET-Si-SOD_F1 (a,b) und ET-Si-SOD_F2 (c-f).....	135
Abbildung 4.41:	REM-Aufnahmen der Probe ET-Si-SOD_F3, die durch direkte Kristallisation auf einem horizontal positionierten Träger hergestellt wurde. ....	136
Abbildung 4.42:	REM-Aufnahmen der Probe ET-Si-SOD_F4, die mit einer verlängerten Kristallisationszeit von sieben Tagen präpariert wurde. ....	136
Abbildung 4.43:	Röntgen-Diffraktogramme der Proben TMA-AlSi-SOD_F1 und F2 im Vergleich mit dem Bulkmaterial (Na-AlSi-SOD_19) und dem unbehandelten $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Träger.....	138
Abbildung 4.44:	REM-Aufnahmen der Probe TMA-AlSi-SOD_F2. Die Markierungen in a zeigen Flecken auf der Oberfläche des $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Trägers, bei denen es sich um besonders reaktive Bereiche handeln könnte, in denen erste Kristalle entstehen. ....	139
Abbildung 4.45:	Röntgen-Diffraktogramme der Proben Na-AlSi-SOD_F1 und F2 im Vergleich mit dem Bulkmaterial (Na-AlSi-SOD_01) und dem unbehandelten $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Träger. Die auftretenden Reflexe der Fremdphase sind markiert (*). ....	140
Abbildung 4.46:	REM-Aufnahmen der Probe Na-AlSi-SOD_F1 in der Aufsicht.....	141
Abbildung 4.47:	REM-Aufnahmen der Probe Na-AlSi-SOD_F1 im Querschnitt.....	141
Abbildung 4.48:	REM-Aufnahmen der Probe Na-AlSi-SOD_F2. ....	142
Abbildung 4.49:	Präparationsschema zur Erzeugung von alumosilicatischen Sodalith- und Silica-Sodalith-Filmen mittels zweistufiger Kristallisation (Grafikteil aus Abbildung 4.1). ....	143
Abbildung 4.50:	Vergleich der Röntgen-Diffraktogramme von Proben der Ansätze ET/TMA-AlSi-SOD_02 bis _05 und TMA-AlSi-SOD_38 im Bereich von 23-36° 2 $\theta$ . Unter der jeweiligen	

	Ansatzbezeichnung sind die SDAs angegeben, die im zweiten Kristallisationsschritt verwendet wurden.....	144
Abbildung 4.51:	REM-Aufnahmen von einer Probe des Syntheseansatzes ET/TMA-AlSi-SOD_02.....	146
Abbildung 4.52:	REM-Aufnahmen von Proben der Syntheseansätze TMA-AlSi-SOD a) _19 (Impfkristalle); b) und c) _35 (nach zwei Tagen); d) _36 (nach 3 Tagen); e) _37 (nach sieben Tagen); f) _38 (nach zehn Tagen).....	147
Abbildung 4.53:	Röntgen-Diffraktogramme von Proben der Syntheseansätze TMA-AlSi-SOD_19 und _35 bis _38 im Bereich von 12-36° 2 $\theta$ . In der Tabelle sind die durchschnittlichen Teilchengrößen der Proben, bestimmt mittels der SCHERRER-Gleichung aus den Reflexverbreiterungen und aus REM-Aufnahmen, zusammengefasst. ....	148
Abbildung 4.54:	Röntgen-Diffraktogramm der Probe ET-Si-SOD_F5 im Vergleich mit dem Bulkmaterial (ET-Si-SOD_01), dem unbehandelten und dem mit TMA-Sodalith-Nanokristallen beschichteten $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Träger.....	149
Abbildung 4.55:	Vergleich der Röntgen-Diffraktogramme von ET-Si-SOD_F1, _F2 (direkte Kristallisation) und F5 (zweistufige Kristallisation).....	150
Abbildung 4.56:	REM-Aufnahmen der Probe ET-Si-SOD_F5 in der Aufsicht. ....	151
Abbildung 4.57:	REM-Aufnahmen der Probe ET-Si-SOD_F5 im Querschnitt.....	151
Abbildung 4.58:	REM-Aufnahmen der Probe ET-Si-SOD_F6 im Querschnitt (oben) und in der Aufsicht (unten).....	152
Abbildung 4.59:	REM-Aufnahme der Probe ET-Si-SOD_F6 im Querschnitt (Vergrößerung der Abbildung 4.58b). Prinzip der zweistufigen Kristallisation eines Ethylamin-Silica-Sodalith-Films durch Verwendung von TMA-AlSi-SOD-Nanopartikeln als Impfkristalle.....	153

Abbildung 4.60:	REM-Aufnahmen der Proben ET-Si-SOD_F7 und _F8 in der Aufsicht.....	154
Abbildung 4.61:	REM-Aufnahmen der Probe ET-Si-SOD_F9 in der Aufsicht.....	155
Abbildung 4.62:	Röntgen-Diffraktogramm der Probe TMA-AlSi-SOD_F3 im Vergleich zum Bulkmaterial (TMA-AlSi-SOD_19), dem unbehandelten und mit TMA-Sodalith-Nanokristallen beschichteten $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Träger. ....	156
Abbildung 4.63:	REM-Aufnahmen der Probe TMA-AlSi-SOD_F3 im Querschnitt (oben) und in der Aufsicht (unten).....	157
Abbildung 4.64:	Röntgen-Diffraktogramme der Proben Na-AlSi-SOD_F3 und _F4 im Vergleich zum Bulkmaterial (Na-AlSi-SOD_01), dem unbehandelten und mit TMA-Sodalith-Nanokristallen beschichteten $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Träger.....	158
Abbildung 4.65:	REM-Aufnahmen der Proben Na-AlSi-SOD_F3 (oben) und _F4 (unten) im Querschnitt. ....	159
Abbildung 4.66:	REM-Aufnahmen der Probe Na-AlSi-SOD_F4 in der Aufsicht.....	160
Abbildung 4.67:	REM-Aufnahmen der Probe Na-AlSi-SOD_F5 im Querschnitt.....	161
Abbildung 4.68:	Schematische Darstellung des Detemplatisierungsvorgangs an einem Ausschnitt aus der Sodalith-Struktur. ....	163
Abbildung 4.69:	Röntgen-Diffraktogramme von Silica-Sodalithen jeweils vor und nach der Calcination bei 1023 K. Durch die thermische Behandlung entsteht bei Ethylenglykol-Silica-Sodalith die dichte Phase $\alpha$ -Quarz, bei Ethylendiamin-Silica-Sodalith ein amorphes Produkt, bei Trioxan-Silica-Sodalith die dichte Phase $\alpha$ -Cristobalit.....	165
Abbildung 4.70:	Röntgen-Diffraktogramme einer Trioxan-Silica-Sodalith Probe vor und nach der Calcination. Die roten Linien entsprechen den Reflexlagen des $\alpha$ -Cristobalit [240]. ....	166

- Abbildung 4.71: Röntgen-Diffraktogramme einer Ethylamin-Silica-Sodalith-Probe vor und nach 6-tägiger Calcination. Die Fotos zeigen die auftretende Färbung nach der thermischen Behandlung..... 167
- Abbildung 4.72: TG-Kurven der calcinierten ET-Si-SOD-Proben 22 und 35. Links: Auftragung der calcinierten Proben im Bereich um 100 %, rechts: Vergleich zwischen den calcinierten und der as-synthesized Probe. .... 169
- Abbildung 4.73: TG-Kurven der calcinierten ET-Si-SOD-Proben 12 und 39. Links: Auftragung der Kurven im Bereich um 100 % relativer Masse; rechts: Vergleich zwischen den calcinierten und der as-synthesized Probe..... 169
- Abbildung 4.74: Vergleich der Röntgen-Diffraktogramme von ET-Si-SOD-Proben, die durch verschiedene Methoden calciniert wurden. Die Fotos zeigen die unterschiedlich auftretenden Farbnuancen (rechts)..... 171
- Abbildung 4.75: Ausschnitte des Röntgen-Diffraktogramms aus Abbildung 4.74. .... 171
- Abbildung 4.76: Röntgen-Diffraktogramme einer ET-Si-SOD-Probe vor und nach der Calcination unter Stickstoff-Atmosphäre. Die Fotos zeigen die Farbunterschiede zwischen der as-synthesized und der calcinierten Probe (rechts)..... 174
- Abbildung 4.77: Wasserstoff-Isothermen von Sodalithen: a) ET-Si-SOD\_calc10, b) ET-Si-SOD\_calc24, c) ET-Si-SOD\_calc37, d) ET-Si-SOD\_calc28, e) ET-Si-SOD\_calc05, f) Na-AlSi-SOD\_01..... 177
- Abbildung 4.78: Röntgen-Diffraktogramme von TMA-AlSi-SOD-Proben vor und nach der Calcination bei 703 K. Die Fotos zeigen die verschiedenen Calcinationsprodukte. .... 179
- Abbildung 4.79: Vergleich der Röntgen-Diffraktogramme eines ET-Si-SOD-Films vor und nach der Calcination für 48 Stunden bei 1273 K. .... 180

Abbildung 4.80:	REM-Aufnahmen eines ET-Si-SOD-Films nach der Calcination für 48 Stunden bei 1273 K.....	181
Abbildung 4.81:	Präparationsschema zur Erzeugung hierarchischer Porenstrukturen durch makrostrukturierte Template [210]. ....	183
Abbildung 4.82:	Zeta-Potentiale von TPA-Si-MFI (links) und TMA-AlSi-SOD (rechts) in Methanol als Dispergiermittel.....	184
Abbildung 4.83:	REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur nach der Abscheidung von Silicalit-1-Nanopartikeln. ....	185
Abbildung 4.84:	Röntgen-Diffraktogramme der Silicalit-1-Nanopartikel auf dem Glassubstrat a) vor und b) nach der Calcination.....	187
Abbildung 4.85:	Röntgen-Diffraktogramme der Silicalit-1-Nanopartikel als Pulver a) vor und b) nach der Calcination. ....	187
Abbildung 4.86:	REM-Aufnahmen einer Woodpile-Struktur aus Silicalit-1-Nanopartikeln nach der Calcination. ....	188
Abbildung 4.87:	Röntgen-Diffraktogramme der Sodalith-Nanopartikel a) als Pulver und b) auf dem Glassubstrat. ....	189
Abbildung 4.88:	Woodpile-Struktur aus Sodalith-Nanopartikeln nach der Calcination. ....	190
Abbildung 5.1:	Schematischer Aufbau der um Ausgangsstoff-Reservoirs erweiterten Anlage für unterschiedliche Anwendungen mit automatischer Proben-entnahme. ....	194
Abbildung 5.2:	REM-Aufnahmen von mit TMA-Sodalith-Nanokristallen beschichteter Aluminiumfolie.....	196

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Strukturdirigierende Agenzien zur Darstellung von Silica-Sodalithen.....	12
Tabelle 2.2:	Physikalische Eigenschaften von molekularem Wasserstoff. ....	20
Tabelle 2.3:	Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung (nach [117], erweitert). ....	21
Tabelle 2.4:	H <sub>2</sub> -Aufnahmekapazitäten zeolithischer Verbindungen bei 77 K oder bei der angegebenen Temperatur (sortiert nach fallender Gewichtskapazität). ....	23
Tabelle 2.5:	Verfahren zur Trennung kleinster Stoffe mit Membranen (nach MELIN und RAUTENBACH [155]). ....	25
Tabelle 2.6:	Beispiele für die Trennung von Flüssigkeits- und Gasgemischen an Zeolith-Membranen. ....	37
Tabelle 2.7:	Gaspermeationseigenschaften von Hydroxy-Sodalith-Membranen.....	47
Tabelle 3.1:	Zusammensetzungen und Syntheseparameter der Silica-Sodalith-Synthesen unter hydro- bzw. solvothermalen Bedingungen und die resultierenden Teilchengrößen. ....	53
Tabelle 3.2:	Zusammensetzungen und Syntheseparameter der Alumo- und Gallosilicat-Sodalith-Synthesen unter hydrothermalen Bedingungen und deren Teilchengrößen (bestimmt aus REM-Aufnahmen).....	55
Tabelle 3.3:	Zusammensetzungen und Reaktionsparameter für die in-situ erzeugten Sodalith-Filme. ....	59
Tabelle 3.4:	Zusammensetzungen und Parameter der Hydrothermalsynthesen von Zeolith-Nanokristallen und die resultierenden Teilchengrößen (berechnet mittels SCHERRER-Gleichung aus der Reflexverbreiterung im XRD). ....	61
Tabelle 3.5:	Zusammensetzungen und Parameter der Mikrowellen-assistierten Hydrothermalsynthesen von Zeolith-Nanokristallen und die resultierenden Teilchengrößen (berechnet mittels SCHERRER-Gleichung aus der Reflexverbreiterung im XRD). ....	63
Tabelle 3.6:	Zusammensetzungen und Reaktionsparameter der Synthesen unter milden Bedingungen. ....	65
Tabelle 3.7:	Zusammensetzungen und Parameter der Hydrothermalsynthesen für den zweiten Kristallisationsschritt unter Verwendung verschiedener SDAs bzw. SDA-Gemische.....	66



Tabelle 3.8:	Zusammensetzungen und Reaktionsparameter für die durch einen zweiten Kristallisationsschritt erzeugten Sodalith-Filme. ....	68
Tabelle 3.9:	Temperatur-Zeit-Profil und Parameter der Calcination verschiedener Zeotypen im Muffelofen.....	69
Tabelle 3.10:	Temperatur-Zeit-Profil und Parameter der Calcination von Ethylamin-Silica-Sodalith im Muffelofen (einfaches $T$ - $t$ -Programm).....	70
Tabelle 3.11:	Temperatur-Zeit-Profil und Parameter der Calcination von Ethylamin-Silica-Sodalith im Muffelofen (erweitertes $T$ - $t$ -Programm).....	70
Tabelle 3.12:	Temperatur-Zeit-Profil und Parameter der Calcination von Ethylamin-Silica-Sodalith unter einem kontinuierlichen Gasstrom. ....	72
Tabelle 3.13:	Temperatur-Zeit-Profil und Parameter der Calcination von Ethylamin-Silica-Sodalith unter Verwendung eines vorgewärmten O <sub>2</sub> -Gasstroms. ....	74
Tabelle 3.14:	Temperaturprofile und Parameter der Calcination von TMA-AlSi-SOD-Nanokristallen mit den verschiedenen Calcinationstechniken. ....	75
Tabelle 4.1:	Strukturelle Daten der hergestellten Sodalithe und entsprechende Daten aus der Literatur. ....	93
Tabelle 4.2:	Einfluss der Reaktionszeit auf die Teilchengröße im TMA-AlSi-SOD-System. XRD der Ansätze 02-07 im Vergleich zum grobkristallinen Material des Syntheseansatzes TMA-AlSi-SOD_01 im Winkelbereich von 10-27.5° $2\theta$ (oben), XRD der Ansätze 15-18 im Bereich von 23-25.75° $2\theta$ (unten). ....	102
Tabelle 4.3:	Einfluss des Wassergehalts auf die Teilchengröße im TMA-AlSi-SOD-System.....	103
Tabelle 4.4:	Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Bildung von Hydroxy-Sodalith.....	105
Tabelle 4.5:	Vergleich der erzielten durchschnittlichen Teilchengrößen durch konventionelle Hydrothermalsynthese bzw. MAHS-Technik. ....	109
Tabelle 4.6:	MAHS von TMA-Sodalith und resultierende Teilchengrößen. Die Abbildung zeigt die Röntgen-Diffraktogramme der Syntheseansätze TMA-AlSi-SOD_26-33.....	111
Tabelle 4.7:	Im zweiten Kristallisationsschritt verwendete SDAs der Ansätze ET/TMA-AlSi-SOD_01 bis _05 und TMA-AlSi-SOD_26 bis _29 und resultierende Gitterparameter. ....	145

Tabelle 4.8:	Vergleich der angewandten Detemplatisierungstechniken. Die Proben wurden für 48 Stunden bei einer Temperatur von 1273 K calciniert. ( $v_1$ : Aufheizgeschwindigkeit, $v_2$ : Abkühlgeschwindigkeit).....	170
Tabelle 4.9:	Vergleich der angewandten Detemplatisierungstechniken an ET-Si-SOD unter Variation der Calcinationsparameter.....	172
Tabelle 4.10:	Wasserstoffadsorption an Sodalith-Materialien: Messbereiche und Resultate. Die fett markierten Werte zeigen die höchste H <sub>2</sub> -Beladung (Druckbereich: 0-1050 mbar). ....	175
Tabelle 4.11:	Maximale H <sub>2</sub> -Beladung an Sodalithen (Druckbereich 0-1050 mbar).....	176
Tabelle 4.12:	Calcination von TMA-AlSi-SOD-Nanokristallen. Vergleich der angewandten Detemplatisierungstechniken und Variation der Calcinationsdauer. ....	178

## Anhang

### A 1 Verwendete Chemikalien

Substanz	Formel	CAS	Vertrieb
Aluminat	$\text{NaAlO}_2$	11138-49-1	SIGMA-ALDRICH
Aluminiumoxid, Nanopulver	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1344-28-1	SIGMA-ALDRICH
Aluminiumtriisopropylat, 98 +%	$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	555-31-7	FLUKA
Ethylamin-Lösung, purum, 70 % in $\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	75-04-7	FLUKA
Ethylendiamin	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	107-15-3	FLUKA
Ethylenglykol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	107-21-1	RIEDEL-DE HAËN
Galliumoxid	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	12024-21-4	RIEDEL-DE HAËN
Galliumsulfat	$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$	13494-91-2	SIGMA-ALDRICH
Gefällte Kieselsäure, Cab-osil M5	$\text{SiO}_2$	112945-52-5	FLUKA
Kaliumchlorid	$\text{KCl}$	7447-40-7	FLUKA
Kaliumhydroxid	$\text{KOH}$	1310-58-3	FLUKA
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1318-74-7	FLUKA
Methanol, absolut	$\text{CH}_3\text{O}$	67-56-1	SIGMA-ALDRICH
Natriumhydroxid, Plätzchen, reinst	$\text{NaOH}$	1310-73-2	SIGMA-ALDRICH
Natriummetasilicat Pentahydrat, $\geq 97 \%$	$\text{NaSiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	10213-79-3	FLUKA
Salzsäure, konz.	$\text{HCl}$	7647-01-0	SIGMA-ALDRICH
Sauerstoff,	$\text{O}_2$		LINDE
Tetraethylorthosilicat, purum $\geq 98 \%$	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	78-10-4	FLUKA
Tetramethylammonium-hydroxid-Lösung, 20 % in $\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$	75-59-2	SIGMA-ALDRICH
Tetramethylorthosilicat	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	681-84-5	FLUKA
Tetrapropylammonium-hydroxid-Lösung, 20 % in $\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NOH}$	4499-86-9	FLUKA
1,3,5-Trioxan, purum $\geq 99 \%$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	110-88-3	FLUKA

## A 2 Röntgen-Pulverbeugungsdaten

### A 2.1 1,3,5-Trioxan-Silica-Sodalith, $[(C_3H_6O_3)_2][Si_{12}O_{24}] - SOD$ (TR-Si-SOD)

Kristallsystem: kubisch

Raumgruppe:  $I\bar{4}3m$  (217)

Gitterkonstante:  $a = 8.853 \text{ \AA}$

Elementarzellvolumen:  $V_{EZ} = 693.94 \text{ \AA}^3$

$h$	$k$	$l$	$2\theta_{\text{exp}} / ^\circ$	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{ber}} / \text{\AA}$	$I$
1	1	0	14.125	62.651	62.603	42.0
2	0	0	20.037	44.278	44.267	47.2
2	1	1	24.607	36.149	36.144	100.0
2	2	0	28.490	31.304	31.301	17.6
3	1	0	31.939	27.998	27.997	15.9
2	2	2	35.083	25.557	25.557	28.8
3	2	1	38.000	23.660	23.662	3.7
4	0	0	40.734	22.133	22.133	6.1
3	3	0	43.328	20.866	20.868	7.3
3	3	2	48.174	18.874	18.875	2.6

## A 2.2 Ethylendiamin-Silica-Sodalith, $|(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2|[\text{Si}_{12}\text{O}_{24}]$ – SOD (ED-Si-SOD)

Kristallsystem: kubisch

Raumgruppe:  $I\bar{4}3m$  (217)

Gitterkonstante:  $a = 8.858 \text{ \AA}$

Elementarzellvolumen:  $V_{\text{EZ}} = 695.07 \text{ \AA}^3$

$h$	$k$	$l$	$2\theta_{\text{exp}} / ^\circ$	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{ber}} / \text{\AA}$	$I$
1	1	0	14.129	62.635	62.636	72.8
2	0	0	20.033	44.287	44.291	41.2
2	1	1	24.603	36.155	36.163	100.0
2	2	0	28.480	31.315	31.318	14.9
3	1	0	31.928	28.007	28.012	14.2
2	2	2	35.067	25.569	25.571	17.9
3	2	1	37.972	23.677	23.674	0.3
4	0	0	40.710	22.145	22.145	5.0
3	3	0	43.299	20.879	20.879	6.5
3	3	2	48.138	18.888	18.886	3.2

### A 2.3 Ethylenglykol-Silica-Sodalith, $[(C_2H_6O_2)_2][Si_{12}O_{24}] - SOD$ (EG-Si-SOD)

Kristallsystem: kubisch

Raumgruppe:  $Im\bar{3}m$  (229)

Gitterkonstante:  $a = 8.825 \text{ \AA}$

Elementarzellvolumen:  $V_{EZ} = 687.22 \text{ \AA}^3$

$h$	$k$	$l$	$2\theta_{\text{exp}} / ^\circ$	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{ber}} / \text{\AA}$	$I$
1	1	0	14.180	62.408	62.400	67.5
2	0	0	20.110	44.120	44.123	42.1
2	1	1	24.696	36.021	36.027	100.0
2	2	0	28.590	31.197	31.200	12.5
3	1	0	32.052	27.902	27.906	12.2
2	2	2	35.202	25.474	25.475	15.2
4	0	0	40.867	22.064	22.062	4.4
3	3	0	43.474	20.799	20.800	5.4
3	3	2	48.333	18.816	18.814	2.9
1	1	0	14.180	62.408	62.400	67.5

## A 2.4 Ethylamin-Silica-Sodalith, $[(C_2H_7N)_2][Si_{12}O_{24}] - SOD$ (ET-Si-SOD)

Kristallsystem: kubisch

Raumgruppe:  $I\bar{4}3m$  (217)

Gitterkonstante:  $a = 8.848 \text{ \AA}$

Elementarzellvolumen:  $V_{EZ} = 694.39 \text{ \AA}^3$

$h$	$k$	$l$	$2\theta_{\text{exp}} / ^\circ$	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{ber}} / \text{\AA}$	$I$
1	1	0	14.127	62.639	62.616	82.0
2	0	0	20.034	44.285	44.276	38.8
2	1	1	24.605	36.152	36.151	100.0
2	2	0	28.484	31.310	31.308	13.2
3	1	0	31.932	28.004	28.003	13.3
2	2	2	35.078	25.561	25.563	16.9
3	2	1	37.975	23.675	23.667	0.8
4	0	0	40.729	22.136	22.138	5.8
3	3	0	43.320	20.870	20.872	7.3
3	3	2	48.166	18.877	18.879	4.3

## A 2.5 Silica-Sodalith (calciniert), $[\text{Si}_{12}\text{O}_{24}]$ – SOD (Si-SOD, calciniert)

Kristallsystem: trigonal

Raumgruppe:  $R\bar{3}$  (248)

Gitterkonstanten:  $a = 12.453 \text{ \AA}$

$b = 7.241 \text{ \AA}$

Elementarzellvolumen:  $V_{\text{EZ}} = 972.46 \text{ \AA}^3$

$h$	$k$	$l$	$2\theta_{\text{exp}} / ^\circ$	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{ber}} / \text{\AA}$	$I$
1	1	0	14.211	62.272	62.265	100.0
1	0	1	14.700	60.213	60.116	69.8
0	2	1	20.501	43.287	43.248	14.3
3	0	0	24.767	35.920	35.949	14.6
2	1	1	25.041	35.532	35.520	46.7
0	1	2	25.926	34.339	34.323	6.6
2	2	0	28.651	31.132	31.132	8.4
2	0	2	29.686	30.070	30.058	4.4
1	3	1	32.353	27.650	27.645	8.3
1	2	2	33.047	27.084	27.069	1.8
4	0	1	35.496	25.270	25.267	8.9
0	0	3	37.209	24.145	24.137	1.7
4	1	0	38.243	23.515	23.534	2.7
3	2	1	38.417	23.413	23.412	3.4
3	1	2	39.035	23.056	23.059	0.9
1	1	3	40.041	22.500	22.505	0.4
0	4	2	41.727	21.629	21.624	1.4
3	3	0	43.571	20.755	20.755	0.8
2	3	2	44.308	20.427	20.427	1.8
3	0	3	45.212	20.039	20.039	1.4
2	4	1	46.248	19.614	19.619	1.3
2	2	3	47.678	19.059	19.075	0.4
5	1	1	48.624	18.710	18.712	2.5
5	0	2	49.128	18.530	18.530	1.1



## A 2.6 Hydroxy-Sodalith, $|\text{Na}_8(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2| [\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] - \text{SOD}$ (Na-AlSi-SOD)

Kristallsystem: kubisch

Raumgruppe:  $P\bar{4}3m$  (218)

Gitterkonstante:  $a = 8.899 \text{ \AA}$

Elementarzellvolumen:  $V_{\text{EZ}} = 704.68 \text{ \AA}^3$

$h$	$k$	$l$	$2\theta_{\text{exp}} / ^\circ$	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{ber}} / \text{\AA}$	$I$
1	1	0	14.049	62.986	62.924	71.2
2	0	0	19.930	44.514	44.494	5.1
2	1	0	22.299	39.835	39.797	1.7
2	1	1	24.478	36.337	36.329	100.0
2	2	0	28.337	31.470	31.462	3.5
3	1	0	31.773	28.141	28.140	27.9
2	2	2	34.895	25.691	25.689	34.6
3	2	1	37.802	23.779	23.783	7.3
3	3	0	43.095	20.973	20.975	26.4
4	2	0	45.573	19.889	19.898	1.3
3	3	2	47.907	18.973	18.972	0.7

## A 2.7      **Hydro-Sodalith, $|\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_8|[\text{Si}_{12}\text{O}_{24}]$ – SOD (Na-AlSi-SOD)**

Kristallsystem: kubisch

Raumgruppe:  $P\bar{4}3m$  (218)

Gitterkonstante:  $a = 8.840 \text{ \AA}$

Elementarzellvolumen:  $V_{\text{EZ}} = 690.74 \text{ \AA}^3$

$h$	$k$	$l$	$2\theta_{\text{exp}} / ^\circ$	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{ber}} / \text{\AA}$	$I$
1	1	0	14.146	6.2559	6.2506	70.4
2	0	0	20.065	4.4217	4.4199	13.8
2	1	0	22.463	3.9549	3.9532	2.5
2	1	1	24.646	3.6093	3.6088	100.0
2	2	0	28.534	3.1257	3.1253	19.4
3	1	0	31.991	2.7954	2.7954	87.0
2	2	2	35.138	2.5519	2.5518	74.9
3	2	1	38.062	2.3623	2.3625	13.0
4	0	0	40.808	2.2095	2.2099	2.5
3	3	0	43.397	2.0835	2.0835	31.9
4	2	0	45.874	1.9766	1.9766	4.1
3	3	2	48.252	1.8845	1.8846	7.3

**A 2.8      Tetramethylammonium-Sodalith,  
| (C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N)<sub>2</sub> | [Al<sub>2</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>24</sub>] – SOD  
(TMA-AlSi-SOD)**

Kristallsystem: kubisch

Raumgruppe:  $I\bar{4}3m$  (217)

Gitterkonstante:  $a = 8.950 \text{ \AA}$

Elementarzellvolumen:  $V_{\text{EZ}} = 716.93 \text{ \AA}^3$

$h$	$k$	$l$	$2\theta_{\text{exp}} / ^\circ$	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{ber}} / \text{\AA}$	$I$
1	1	0	13.969	63.347	63.286	43.3
2	0	0	19.815	44.770	44.750	42.4
2	1	1	24.331	36.553	36.538	100.0
2	2	0	28.178	31.643	31.643	10.8
3	1	0	31.580	28.308	28.303	11.2
2	2	2	34.685	25.842	25.837	13.5
3	2	1	37.570	23.921	23.920	0.7
4	0	0	40.275	22.375	22.375	3.8
3	3	0	42.835	21.095	21.095	6.4
4	2	0	45.289	20.007	20.013	0.1
3	3	2	47.615	19.083	19.082	4.7
4	2	2	49.875	18.270	18.269	0.2

**A 2.9 Tetrapropylammonium-Silicalit-1,  
| (C<sub>12</sub>N)<sub>4</sub> | [Si<sub>96</sub>O<sub>192</sub>] – MFI  
(TPA-Si-MFI)**

Kristallsystem: orthorhombisch

Raumgruppe: *Pnma* (62)

Gitterkonstanten:  $a = 20.07 \text{ \AA}$

$b = 20.00 \text{ \AA}$

$c = 13.418 \text{ \AA}$

Elementarzellvolumen:  $V_{\text{EZ}} = 5384.0 \text{ \AA}^3$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{\text{exp}} / ^\circ$	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{ber}} / \text{\AA}$	<i>I</i>
1	0	1	7.907	111.725	111.543	49.3
2	0	0	8.814	100.249	100.333	33.6
2	1	0	9.834	89.869	89.676	3.0
2	0	1	11.021	80.216	80.354	0.9
2	1	1	11.878	74.449	74.559	10.7
0	0	2	13.183	67.105	67.092	3.4
1	0	2	13.912	63.605	63.630	8.5
1	1	2	14.635	60.478	60.634	7.9
3	0	1	14.766	59.943	59.863	8.0
3	1	1	15.489	57.161	57.348	5.1
2	0	2	15.909	55.662	55.772	7.6
2	1	2	16.498	53.689	53.721	1.9
3	2	1	17.266	51.317	51.360	2.9
4	0	0	17.726	49.996	50.166	3.4
3	1	2	19.274	46.014	46.093	5.7
2	4	0	19.900	44.580	44.743	1.8
3	3	1	20.000	44.360	44.537	1.7
1	0	3	20.357	43.590	43.657	6.7
1	1	3	20.853	42.563	42.652	6.7
2	0	3	21.719	40.885	40.852	1.6
2	0	3	21.823	40.693	40.852	1.6

## A 2.9 Fortsetzung

$h$	$k$	$l$	$2\theta_{\text{exp}} / ^\circ$	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{ber}} / \text{\AA}$	$I$
4	0	2	22.194	40.021	40.177	5.5
5	0	1	23.171	38.356	38.450	100.0
4	2	2	23.937	37.146	37.279	37.7
3	1	3	24.390	36.466	36.554	22.8
5	0	2	25.909	34.361	34.441	6.6
6	0	0	26.722	33.334	33.444	6.6
1	0	4	26.904	33.112	33.087	6.3
2	5	2	27.458	32.456	32.500	1.8
2	0	4	28.056	31.778	31.815	0.9
2	1	4	28.412	31.388	31.420	0.9
3	5	2	29.281	30.476	30.557	6.7
4	3	3	29.984	29.777	29.850	8.2
6	2	2	31.248	28.601	28.674	0.9
4	0	4	32.136	27.831	27.886	1.0
3	3	4	32.801	27.282	27.346	1.9
5	5	2	34.417	26.037	26.097	3.7
3	0	5	36.096	24.863	24.907	3.9
6	5	2	37.560	23.927	23.963	2.7
7	5	2	40.961	22.016	22.010	0.6
3	1	6	42.882	21.073	21.092	0.8
3	2	6	43.597	20.744	20.748	1.1
0	8	4	45.285	20.009	20.043	7.8
4	3	6	46.542	19.497	19.530	1.4
5	2	6	47.457	19.142	19.173	2.1
5	3	6	48.610	18.715	18.747	2.5
2	6	6	49.954	18.243	18.260	0.7

**A 2.10 Silicalit-1 (calciniert), [Si<sub>96</sub>O<sub>192</sub>] – MFI  
(Si-MFI, calciniert)**

Kristallsystem: monoklin

Raumgruppe:  $P12_1/n1$  (14)

Gitterkonstanten:  $a = 19.911 \text{ \AA}$

$b = 20.079 \text{ \AA}$

$c = 13.348 \text{ \AA}$

$\beta = 90.60^\circ$

Elementarzellvolumen:  $V_{\text{EZ}} = 5336.1 \text{ \AA}^3$

$h$	$k$	$l$	$2\theta_{\text{exp}} / ^\circ$	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{ber}} / \text{\AA}$	$I$
-1	0	1	7.941	111.240	111.404	100.0
0	2	0	8.838	99.970	100.394	54.3
1	2	0	9.848	89.745	89.642	0.8
1	2	1	11.943	74.046	74.256	0.6
0	0	2	13.243	66.805	66.737	3.6
1	3	0	13.962	63.376	63.441	7.3
-3	0	1	14.839	59.650	59.673	11.8
3	1	1	15.569	56.871	56.766	4.6
0	2	2	15.951	55.516	55.578	7.8
1	2	2	16.566	53.468	53.412	1.9
2	3	1	17.315	51.173	51.175	0.9
4	0	0	17.766	49.885	49.775	3.5
1	3	2	19.311	45.926	45.905	2.1
3	3	1	20.028	44.297	44.335	0.3
0	1	3	20.436	43.423	43.438	2.7
2	4	1	20.910	42.448	42.430	4.0
0	2	3	21.845	40.653	40.676	0.3
-2	1	3	22.246	39.929	39.962	1.5
-3	4	1	23.168	38.360	38.413	36.0
5	1	1	23.788	37.374	37.384	10.5
0	3	3	24.006	37.041	37.052	17.6

## A 2.10 Fortsetzung

$h$	$k$	$l$	$2\theta_{\text{exp}} / ^\circ$	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{ber}} / \text{\AA}$	$I$
1	3	3	24.486	36.325	36.370	9.9
2	3	3	25.668	34.678	34.627	1.7
3	4	2	25.971	34.280	34.237	2.8
0	0	4	26.730	33.324	33.369	3.0
1	6	0	27.011	32.984	33.002	3.3
1	1	4	27.518	32.387	32.423	1.1
0	2	4	28.174	31.648	31.665	0.7
4	5	0	28.535	31.256	31.254	0.8
4	5	1	29.366	30.390	30.387	3.4
6	3	0	30.051	29.713	29.730	4.4
3	1	4	30.448	29.334	29.369	2.3
2	3	4	31.323	28.535	28.531	0.8
1	7	1	32.251	27.734	27.761	0.3
-6	3	2	32.867	27.228	27.251	1.3
2	4	4	33.523	26.711	26.706	0.2
0	1	5	33.863	26.450	26.462	0.3
-1	1	5	34.082	26.285	26.267	0.1
5	5	2	34.497	25.978	25.966	1.6
3	7	1	34.763	25.785	25.812	0.9
7	3	1	34.996	25.619	25.641	0.8
1	5	4	35.294	25.410	25.428	0.8
-2	2	5	35.820	25.048	25.035	1.3
2	5	4	36.221	24.781	24.804	2.1
3	7	2	36.746	24.438	24.458	0.4
-7	0	3	37.334	24.067	24.078	1.3
3	5	4	37.646	23.874	23.873	1.4
7	5	0	38.799	23.191	23.210	0.4
-8	0	4	45.223	20.035	20.050	4.0
4	7	4	45.616	19.871	19.882	3.6
-1	7	5	46.669	19.447	19.462	0.9
8	6	2	47.589	19.093	19.088	1.1
5	9	2	48.795	18.649	18.659	1.2

### A 3      **Synthese unter Atmosphärendruck (automatische Probenentnahme)**

#### **Teilchengrößen (XRD, SCHERRER)**

#### **Berechnung mit Programm WinXPow, Vers. 1.08**

Tetrapropylammonium-Silicalit-1

Syntheseansatz TPA-Si-MFI\_04

Probe	<i>t</i> / h	<i>d</i> / nm	Probe	<i>t</i> / h	<i>d</i> / nm
01	44	5	31	104	105
02	46	–	32	106	67
03	48	8	33	108	95
04	50	–	34	110	96
05	52	1	35	112	66
06	54	–	36	114	74
07	56	–	37	116	81
08	58	–	38	118	67
09	60	3	39	120	72
10	62	–	40	122	84
11	64	–	41	124	69
12	66	–	42	126	92
13	68	24	43	128	67
14	70	–	44	130	98
15	72	36	45	132	103
16	74	–	46	134	123
17	76	53	47	136	112
18	78	50	48	138	83
19	80	44	49	140	87
20	82	–	50	142	95
21	84	50	51	144	109
22	86	48	52	146	122
23	88	74	53	148	102
24	90	52	54	150	115
25	92	48	55	152	–
26	94	57	56	154	88
27	96	53	57	156	106
28	98	57	58	158	86
29	100	87	59	160	154
30	102	90	60	162	165

– Berechnungen ergaben kein Ergebnis oder negative Werte



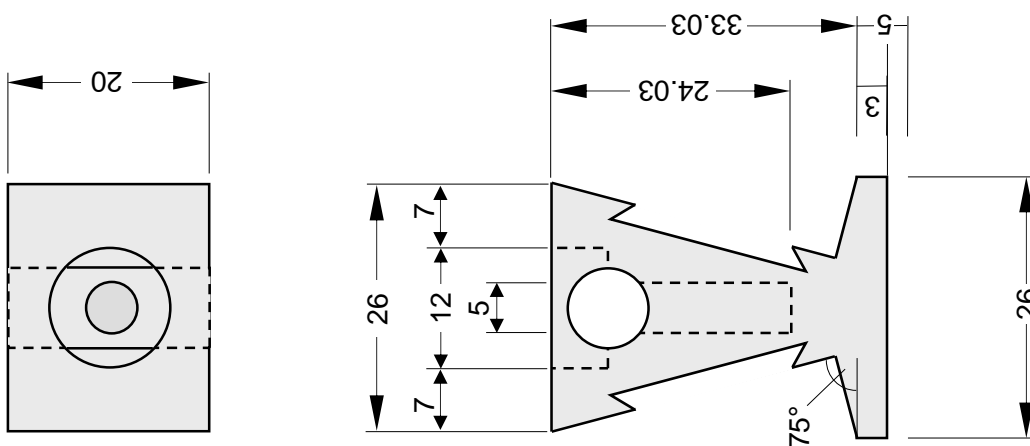
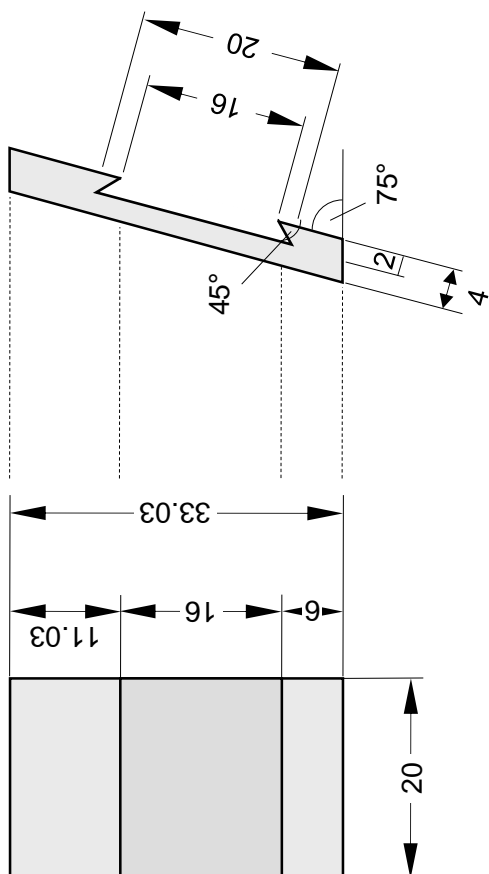
### A 3 Fortsetzung

Probe	$t / \text{h}$	$d / \text{nm}$	Probe	$t / \text{h}$	$d / \text{nm}$
61	164	183	85	212	122
62	166	155	90	222	173
63	168	213	95	232	105
64	170	227	100	242	146
65	172	198	105	252	–
66	174	211	110	262	184
67	176	182	115	272	–
68	178	168	120	282	167
69	180	175	125	292	101
70	182	158	130	302	177
71	184	143	135	312	–
72	186	150	140	322	145
73	188	174	145	332	–
74	190	164	150	342	189
75	192	158	155	352	110
80	202	159	160	372	136

– Berechnungen ergaben kein Ergebnis oder negative Werte

## A 4 Konstruktionspläne

### A 4.1 Membranscheibenhalterung aus Teflon



## Publikationen

*Preparation and characterization of sodium-free nanocrystalline sodalite*

S. Münzer, J. Caro, P. Behrens, Microporous Mesoporous Mater. 110 (2008) 3.

*The Chemical Ghostbusters – Science Meets Drama*

P. Behrens, R. Mönnekhoff, A.M. Schneider, S. Münzer, K.M. Schaper, F. Heinroth, B. Beißer, K. Bokermann, N. Ehlert, B. Hering, M. Jahns, S. Klingelhöfer, S.-J. Lohmeier, C. Menneking, S. Noyun, S. Steinhaus, B. Ufer, Praxis Naturwiss. Chem. Schule 3 57 (2008) 12.

*Preparation and characterization of silica-sodalite membranes*

S. Münzer, J. Caro, P. Behrens, Z. Anorg. Allg. Chem. 634 (2008) 2065.

*Microstructured templates produced using femtosecond laser pulses  
as templates for the deposition of mesoporous silicas*

F. Heinroth, I. Bremer, S. Münzer, P. Behrens, C. Reinhardt, S. Passinger, C. Ohrt, B. Chichkov, Microporous Mesoporous Mater., eingereicht.

## Konferenzbeiträge

*Hydrothermal two-step synthesis of sodalite films using different structure-directing agents*

Vortrag,

20. Deutsche Zeolith-Tagung, 5.-7. März 2008, Halle.

*High yield synthesis of nanocrystalline sodalite*

Kurzvortrag,

2<sup>nd</sup> International School and Workshop on IN-Situ Study and DEvelopment of Processes Involving PORous Solids (INSIDE-POReS),  
24.-28. Februar 2007, Thessaloniki, Griechenland.

*Synthesis of zeolitic imidazolate framework nanocrystals*

J. Cravillon, S. Münzer, A. Feldhoff, M. Wiebcke

Posterpräsentation,

1<sup>st</sup> International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds, MOF 2008, 8.-10. Oktober 2008, Augsburg.

*Preparation and characterization of silica-SOD membranes*

S. Münzer, J. Caro, P. Behrens

Posterpräsentation,

14. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der Gesellschaft deutscher Chemiker, 24.-26. September 2008, Bayreuth.

*Synthesis and characterization of candidates for porous liquids*

C. Barria, S. Münzer, P. Behrens, F. Brieler

Posterpräsentation,

6<sup>th</sup> International Mesosstructured Materials Symposium (IMMS2008), 8.-11. September 2008, Namur, Belgien.

*Preparation of sodalite membranes using in-situ and two-step crystallization techniques*

S. Münzer, J. Caro, P. Behrens

Posterpräsentation,

4<sup>th</sup> International Conference of the Federation of European Zeolite Associations (FEZA), 2.-6. September 2008, Paris, Frankreich.

*Hydrogen and helium adsorption on all-silica sodalite*

S. Münzer, M. Noack, J. Caro, P. Behrens

Posterpräsentation,

20. Deutsche Zeolith-Tagung, 5.-7. März 2008, Halle.

*Microstructured templates produced using femtosecond laser pulses  
as templates for the deposition of nanoporous silicas*

F. Heinroth, I. Bremer, S. Münzer, T. Steinke, P. Behrens, C. Reinhardt,  
S. Passinger, C. Ohrt, B. Chichkov

Posterpräsentation,

Nanoday, Laboratory of Nano and Quantum Engineering (LNQE),

27. September 2007, Hannover.

*Two-step crystallization of sodalite crystals  
with different structure-directing agents*

S. Münzer, P. Behrens, J. Caro

Posterpräsentation,

3<sup>rd</sup> International School and Workshop on IN-Situ Study and Development of  
Processes Involving PORous Solids (INSIDE-PORes), 24.-26. September 2007,  
Alicante, Spanien.

*Sodium free sodalite nanocrystals for zeolite membranes*

S. Münzer, J. Caro, P. Behrens

Posterpräsentation,

99<sup>th</sup> Bunsen-Colloquium on Solid State Reactivity – From macro to nano, 7.-9.  
Juni 2007, Kloster Eberbach.

*Synthesis, characterization and application of sodalite nanocrystals*

S. Münzer, J. Caro, P. Behrens

Posterpräsentation,

19. Deutsche Zeolith-Tagung, 7.-9. März 2007, Leipzig.

*High yield synthesis of nanocrystalline sodalite*

S. Münzer, P. Behrens, J. Caro

Posterpräsentation,

2<sup>nd</sup> International School and Workshop on IN-Situ Study and Development of  
Processes Involving PORous Solids (INSIDE-PORes), 24.-28. Februar 2007,  
Thessaloniki, Griechenland.

*Inorganic Materials Chemistry in Hannover: Pores at all Length Scales*

S. Münzer, P. Behrens and the Solid-state and Materials Chemistry group at  
the Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

Posterpräsentation,

1<sup>st</sup> International School and Workshop on IN-Situ Study and Development of  
Processes Involving PORous Solids (INSIDE-PORes), 19.-23. März 2006, La  
Grande Motte, Frankreich.



## Curriculum Vitae

Name	Simon Münzer
Geburtstag	19. April 1980
Geburtsort	Celle
Familienstand	verheiratet

## Ausbildung

- 2005–2008    **Promotion** zum Dr. rer. nat. in Chemie
- Durchgeführt am Institut für Anorganische Chemie  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
Arbeitskreis Festkörper- und Materialchemie  
Prof. Dr. Peter Behrens
- 2000–2005    **Studium** in Fach Chemie (Diplom)  
an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
- Erwerb des Diploms am 17.08.2005
- Thema der Diplomarbeit:  
Synthese von kleinporigen Zeolithen und Zeotypen
- Durchgeführt am Institut für Anorganische Chemie  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
Arbeitskreis Festkörper- und Materialchemie  
Prof. Dr. Peter Behrens
- 1999–2000    **Wehrersatzdienst** beim Deutschen Roten Kreuz  
Landesverband Niedersachsen e.V., Rettungsdienst
- Theoretische und praktische Ausbildung  
zum Rettungshelfer am 03.12.1999
- 1996–1999    **Technisches Gymnasium**, Axel-Bruns-Schule Celle
- Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife am 28.06.1999